ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 16 AVRIL 1934.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE BOREL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** souhaite la bienvenue à M. **Mieczyslaw Centnerszwer**, professeur à l'Université de Varsovie, membre de l'Académie de Pologne, qui assiste à la séance.

M. le **Secrétaire perpétuel** annonce à l'Académie que le tome 196 (janvier-juin 1933) des *Comptes rendus* est en distribution au Secrétariat.

M. **Émile Picard** dépose sur le Bureau un *Catalogue de l'Observatoire d'Abbadia*. Ce catalogue est le cinquième d'une série commencée en 1923; il porte sur 1275 étoiles, dont 669 fondamentales, comprises entre les déclinaisons extrêmes $+45°$ et $-26°$, observées en 1928, 1929, réduites à 1925,0. Il est le résumé de 11832 observations en Æ (faites à l'instrument méridien, à peu près toutes à 7 fils), et de 11904 observations en Décl. (faites à 4 microscopes).

Une Note, insérée au début de ce volume, rappelle la carrière du Père Verschaffel, correspondant de l'Académie, décédé le 24 janvier 1933, qui fut le premier Directeur de l'Observatoire de l'Académie; on lui doit le prototype des chronographes imprimants maintenant utilisés dans le monde entier.

CHIMIE ORGANIQUE ET BIOLOGIQUE. — *Allantoïne lévogyre* (1).
Note de MM. **R. Fosse**, **P.-E. Thomas** et **P. de Graeve**.

1. Malgré la présence d'un atome de carbone asymétrique dans sa molécule

$$\begin{array}{c} \mathrm{H} \\ | \\ \mathrm{NH^2.CO.NH - C - NH.CO.NH,} \\ | \qquad\qquad | \\ \mathrm{CO} \text{———————} \end{array}$$

l'allantoïne, naturelle ou synthétique, n'était connue, avant nos recherches, que sous une seule forme optiquement inactive et l'on n'avait pu réussir à la scinder en l'un ou l'autre de ses isomères actifs exigés par la théorie.

Cet uréide à l'état lévogyre apparaît, ainsi que nous l'avons démontré, lorsque l'allantoïne inactive, prétendue indédoublable, est soumise à l'action de l'allantoïnase du *soja*.

Sous l'influence de son ferment hydratant spécifique, l'allantoïne se comporte comme une combinaison racémique. Par suite de sa plus grande vitesse de transformation fermentaire en acide allantoïque, le composant dextrogyre disparaît plus vite que le lévogyre, ce qui permet d'isoler ce dernier :

$$(x+y)\begin{array}{l}\mathrm{NH-CH-NH} \\ \ \ |\qquad\ |\qquad\ | \\ \mathrm{CO}\qquad\ \ \ \mathrm{CO} \\ \ \ |\qquad\qquad\ | \\ \mathrm{NH^2\ \ CO-NH}\end{array} \xrightarrow[+y\mathrm{H^2O}]{\text{Allantoïnase}} x.\begin{array}{l}\mathrm{NH-CH-NH} \\ \mathrm{CO}\qquad\ \ \ \mathrm{CO} \\ \mathrm{NH^2\ \ CO-NH}\end{array} + y.\begin{array}{l}\mathrm{NH-CH-NH} \\ \mathrm{CO}\qquad\ \ \ \mathrm{CO} \\ \mathrm{NH^2\ \ COOH\ NH^2}\end{array}$$

Allantoïne ($d+l$). Allantoïne l. Ac. allantoïque.

2. L'allantoïnase n'existant pas seulement chez les végétaux mais aussi dans certaines classes d'animaux (batraciens, poissons, crustacés, échinodermes), nous avons été conduits à chercher si ce ferment pris chez les poissons se comporte comme celui des végétaux, vis-à-vis de l'allantoïne racémique.

L'expérience démontre que l'allantoïne lévogyre se forme et peut être isolée dans les deux cas.

Action du foie de raie sur l'allantoïne. — *Préparation de l'allantoïnase.* — Broyer à l'appareil Latapie le foie frais; le délayer avec son poids d'eau; agiter le mélange avec cinq fois son volume d'alcool à 96°; laisser déposer

(1) R. Fosse, P.-E. Thomas et P. de Graeve, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 689.

les débris cellulaires, décanter et centrifuger la partie surnageante; laver le dépôt obtenu à l'éther jusqu'à obtention d'un liquide incolore; le produit séché dans le vide et broyé transforme avec intensité l'allantoïne en acide allantoïque.

Fermentation. — Placer au bain d'eau à 40° dans deux séries de vases bouchés les milieux suivants.

	Expériences.	Témoins.
Solution d'allantoïne à 1 pour 100	50^{cm^3}	–
Eau	–	50^{cm^3}
Préparation fermentaire	$0^g,50$	$0^g,50$
Sesquicarbonate d'ammonium	$0^g,1$	$0^g,1$
Chloroforme	+	+

Procéder à l'examen polarimétrique des deux milieux après des durées variables de fermentation; déféquer par l'acétate basique de plomb, centrifuger, chasser le plomb par H^2S et ce gaz par courant d'air; déterminer la rotation des liquides limpides dans un tube de 5^{dm}. Alors que la déviation des témoins reste constante et voisine de $+8'$, celle des expériences va en croissant pour atteindre un maximum d'environ $-1°12'$ après 3 et 4 heures; d'où une déviation totale d'environ $-1°20'$.

Isolement de l'allantoïne lévogyre. — Placer au bain d'eau à 40° pendant 4 heures, 1000^{cm^3} du milieu d'expérience; déféquer par 1/20ᵉ de sous-acétate de plomb; éliminer le plomb par H^2S et ce réactif par courant d'air; ajouter au liquide obtenu une fois et demi son volume de réactif acétate de mercure-sodium de Wiechowski; après 2 heures à la glacière recueillir par centrifugation le dépôt mercurique; le laver trois fois à l'eau; le délayer dans l'eau (150^{cm^3}); le décomposer par H^2S; filtrer; chasser ce gaz; aciduler légèrement par l'acide acétique (2^{cm^3}); évaporer à sec dans le vide; épuiser par de l'eau acétique (20°); filtrer et laisser cristalliser dans la glace. Après plusieurs cristallisations dans l'eau acétique dans les mêmes conditions, contrôlées par des examens polarimétriques, faire cristalliser une dernière fois dans l'eau pure.

3. Racémisation de l'allantoïne lévogyre. — La transformation de l'allantoïne lévogyre en composé racémique se produit très facilement en milieu alcalin à la température ordinaire. Elle a lieu aussi en milieu neutre à 100°. Elle est beaucoup plus lente à cette température si la solution est rendue faiblement acide.

1° *Milieu neutre.* — Placer en tubes scellés, au bain-marie, à 100°, l'allantoïne lévogyre (0^g100), l'eau (20^{cm^3}). Après 30 minutes le pouvoir rotatoire a disparu, avec formation d'acide glyoxylique correspondant à

environ 1 pour 100 de l'allantoïne. Le tube refroidi abandonne les cristaux d'allantoïne racémique.

2° *Milieu alcalin.* — Une solution équimoléculaire d'allantoïne lévogyre (14^g par litre) et de potasse, dévie la lumière polarisée de — 2°,50 (tube de 2^{dm^2}). La déviation n'est plus que de — 5′ après 3 heures 30 minutes à la température ordinaire. La liqueur neutralisée abandonne des cristaux d'allantoïne racémique. On constate la formation d'environ 8 pour 100 d'acide allantoïque.

3° *Milieu acide.* — Une solution contenant $0^g,103$ d'allantoïne *l* dans 20^{cm^3} d'HCl N/100 dévie de — 1°,3. Après 30 minutes à 100°, en tube scellé, la déviation est encore de — 1°, ce qui représente une perte d'allantoïne lévogyre de 5 pour 100 seulement.

L'allantoïne levogyre représente donc, comme d'ailleurs son isomère dextrogyre inconnu, non encore isolé, un produit intermédiaire de la fermentation de l'allantoïne sous l'influence de l'allantoïnase d'origine végétale (*soja hispida*) ou animale (*raja clavata*).

M. G. **Perrier** fait hommage à l'Académie du *Traité de Géodésie* de M. P. Tardi, dont il a écrit la Préface.

M. J. **Schokalsky**, par l'organe de M. G. **Perrier**, fait hommage à l'Académie de son Ouvrage *Océanographie physique* (en langue russe).

NOMINATIONS.

MM. **A. d'Arsonval** et **M. de Broglie** sont désignés pour représenter l'Académie au premier *Congrès international d'Électro-radiobiologie* qui se tiendra à Venise en septembre 1934.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Royaume de Belgique. Ministère des Colonies. *Carte géologique du Congo Belge* à l'échelle du 500000e. *Région de Watsa* (feuilles n° 14, n° 7 et n° 15).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'interpolation par fonctions rationnelles.* Note de M. **J.-L. Walsh**, présentée par M. Hadamard.

Je veux démontrer ici le théorème suivant :

Soient C_1 *et* C_2 *deux contours analytiques du plan des* z *sans points communs, soit* C_2 *à l'intérieur de* C_1. *Soit* $U(x, y)$ *la fonction harmonique dans le domaine* C *entre* C_1 *et* C_2, *qui prend la valeur nulle sur* C_1 *et la valeur* un *sur* C_2. *Alors il existe des points* $\alpha_{1n}, \alpha_{2n}, \ldots, \alpha_{nn}$ $(n=0, 1, \ldots)$ *sur* C_1 *et des points* $\beta_{1n}, \beta_{2n}, \ldots, \beta_{n+1,n}$ *sur* C_2 *de sorte que*

$$(1) \qquad \lim_{n\to\infty}\left|\frac{(z-\beta_{1n})(z-\beta_{2n})\ldots(z-\beta_{n+1,n})}{(z-\alpha_{1n})(z-\alpha_{2n})\ldots(z-\alpha_{nn})}\right|^{\frac{1}{n}}=\operatorname{Exp}\left[-\frac{2\pi}{\tau}U(x,y)\right]$$

$$(\tau \text{ constant}),$$

uniformément sur un ensemble fermé quelconque à l'intérieur de C.

Il s'ensuit de (1) *que toute fonction* $f(z)$ *analytique à l'intérieur du contour* C_μ : $U(x, y)=\mu$, $0<\mu<1$, *peut s'y développer* (*c'est-à-dire à l'intérieur de* C_μ) *en une suite de fonctions rationnelles de la forme*

$$r_n(z)=\frac{b_0z^n+b_1z^{n-1}+\ldots+b_n}{(z-\alpha_{1n})(z-\alpha_{2n})\ldots(z-\alpha_{nn})}.$$

La fonction $r_n(z)$ *est uniquement déterminée par interpolation de la fonction* $f(z)$ *aux points* β_{kn}. *La suite* $r_n(z)$ *converge uniformément vers* $f(z)$ *sur tout ensemble fermé à l'intérieur de* C_μ.

L'idée de faire intervenir une fonction harmonique est due, dans le cas de l'interpolation par *polynomes*, à M. Hilbert (1897) et à M. Fejér (1918).

On part de la formule bien connue ($\nu=$ normale extérieure)

$$U(x,y)=\frac{1}{2\pi}\int_{C_1-C_2}\left(U\frac{\partial\log r}{\partial\nu}-\log r\frac{\partial U}{\partial\nu}\right)ds=\frac{-1}{2\pi}\int_{C_1-C_2}\log r\frac{\partial U}{\partial\nu}ds,$$

$$r^2=(x-x')^2+(y-y')^2, \qquad (x, y) \text{ sur } C,$$

où l'intégration se fait dans le sens *positif* sur C_1 et C_2.

Introduisons la variable nouvelle σ, $d\sigma=-\partial U/\partial\nu\, ds$; ceci est possible, car $\partial U/\partial\nu<0$ sur C_1 et $\partial U/\partial\nu>0$ sur C_2. On a

$$\int_{C_1}d\sigma=-\int_{C_2}d\sigma=\tau>0,$$

et l'on pose $0 \leqq \sigma \leqq \tau$ sur C_1, $\tau \leqq \sigma \leqq 2\tau$ sur C_2. On trouve

$$(2)\quad U(x, y) = \frac{1}{2\pi}\int_{C_1-C_2} \log r\, d\sigma = \frac{1}{2\pi}\lim_{n\to\infty}\frac{\log r_{1n} + \log r_{2n} + \ldots + \log r_{nn}}{n}\tau$$
$$- \frac{1}{2\pi}\lim_{n\to\infty}\frac{\log\rho_{1n} + \log\rho_{2n} + \ldots + \log\rho_{n+1,n}}{n}\tau,$$

où $r_{kn} = |z - \alpha_{kn}|$ correspond au point $\alpha_{kn} : \sigma = k\tau/n$ sur C_1 et $\beta_{kn} = |z - \beta_{kn}|$ correspond au point $\beta_{kn} : \sigma = k\tau/(n+1)$ sur C_2. L'équation (2) peut s'écrire dans la forme (1) et la convergence est uniforme.

La convergence de la suite $r_n(z)$ résulte de la formule $(\mu' > \mu)$

$$f(z) - r_n(z) = \frac{1}{2\pi i}\int_{C_{\mu'}} \frac{(z-\beta_{1n})\ldots(z-\beta_{n+1,n})(t-\alpha_{1n})\ldots(t-\alpha_{nn})f(t)\,dt}{(t-\beta_{1n})\ldots(t-\beta_{n+1,n})(z-\alpha_{1n})\ldots(z-\alpha_{nn})(t-z)},$$

z à l'intérieur de $C\mu'$.

On se sert de (1) avec z sur $C_{\mu''}$: $U(x, y) = \mu'' > \mu' > \mu$, et de (1) avec z remplacé par t, et t sur $C_{\mu'}$: $U(x, y) = \mu'$. La convergence uniforme des $r_n(z)$ sur $C_{\mu''}$ est immédiate.

Notre théorème s'étend facilement au cas d'un domaine C limité par plus de deux contours, analytiques ou non, même au cas de plusieurs domaines de cette nature, et la suite $r_n(z)$ peut se remplacer par une série d'interpolation

$$f(z) = a_0 + a_1\frac{z-\beta_1}{z-\alpha_1} + a_2\frac{(z-\beta_1)(z-\beta_2)}{(z-\alpha_1)(z-\alpha_2)} + \ldots.$$

On peut aussi prendre pour point de départ non plus le domaine (ou les domaines) C, mais une fonction harmonique ou plusieurs fonctions harmoniques. On retrouve les séries de Taylor, de Jacobi, etc.

MÉCANIQUE. — *Sur une loi proposée pour compléter les lois du frottement.* Note [1] de M. **R. Mazet**, présentée par M. Henri Villat.

J'ai montré [2] comment l'adoption d'une condition supplémentaire *répondant au caractère essentiellement passif du frottement* permettait de résoudre très simplement le cas d'indétermination bien connu sous le nom de *paradoxe de Painlevé.*

---

(1) Séance du 9 avril 1934.

(2) *Comptes rendus*, **193**, 1931, p. 986. Le Mémoire annoncé à la fin de cette Note a été publié dans *Science et Industrie*, **16**, 1932, p. 241-244 et 292-296.

Dans cette Note, je n'envisageais que le cas du mouvement plan. Je me propose maintenant d'énoncer les résultats relatifs au cas général, c'est-à-dire au mouvement d'un solide quelconque en contact à t_0 avec un obstacle également quelconque et animé de vitesses initiales compatibles avec ce contact. Toutefois je conserverai les hypothèses du début de la Note précitée.

La condition supplémentaire, que j'appellerai *loi de passivité*, s'énonce ainsi : *En aucun cas, une augmentation de la rugosité ne favorise le glissement.* Elle s'exprime par l'inégalité suivante, f désignant le coefficient de frottement et $\overrightarrow{W}$ la vitesse de glissement à l'instant t :

$$\frac{\partial}{\partial f}\left(\overrightarrow{W}\cdot\frac{d\overrightarrow{W}}{dt}\right)\leqq 0,$$

la dérivée partielle étant prise *en laissant* $\overrightarrow{W}$ *constant.*

A t_0 on peut l'écrire,

$$\frac{\partial}{\partial f}\left(\overrightarrow{w}_0\cdot\overrightarrow{W}'_0\right)\leqq 0,$$

$\overrightarrow{w}_0$ désignant le vecteur-unitaire (donné) de $\overrightarrow{W}_0$ et $\overrightarrow{W}'_0$ l'accélération initiale de glissement qui dépend (entre autres) de $\overrightarrow{w}_0$, de la grandeur W_0 de $\overrightarrow{W}_0$ et de f.

Si $W_0 = 0$, la condition subsisie à la limite, $\overrightarrow{w}_0$ *étant donné et quelconque.*

Mais, en outre, elle doit être remplie si un glissement spontané prend naissance *dans une direction* a priori *inconnue et dépendant de f.* Dans ce cas (qui ne se présente pas lors du mouvement plan), $\overrightarrow{w}_0$ coïncide avec $\overrightarrow{w}'_0$, vecteur-unitaire (inconnu) de $\overrightarrow{W}'_0$, et $\overrightarrow{W}'_0$ dépend de f non seulement directement (comme ci-dessus), mais encore *par l'intermédiaire de* $\overrightarrow{w}'_0$.

J'appellerai cette dernière condition *loi de passivité composée.*

Ces deux lois, une fois admises, permettent, dans les cas d'indétermination, de rejeter certaines solutions considérées jusqu'à présent comme acceptables. *Elles sont toujours vérifiées dans les cas de détermination unique.*

La discussion se fait aisément par une méthode très semblable à celle d'Et. Delassus (¹). Bornons-nous à l'esquisser en écrivant, par exemple, les

(¹) *Bull. de la Soc. math.*, 51, 1923, p. 22-33.

conditions pour que le glissement soit possible lorsque $W_0 = 0$: soient

$$\Theta(x, y, z) \equiv \mathcal{A}x^2 + \mathcal{B}y^2 + \mathcal{C}z^2 + 2\mathcal{D}yz + 2\mathcal{E}zx + 2\mathcal{F}xy = 1$$

l'équation de l'ellipsoïde de Pérès rapporté au trièdre fixe $Oxyz$ (Oz : normale commune en O, point de contact à t_0, orientée vers l'extérieur de l'obstacle), $\vec{R}_1(X_1, Y_1, Z_1)$ la réaction fictive de roulement, $\vec{R}_0(X_0, Y_0, Z_0)$ la réaction véritable de glissement, ($u'_0, v'_0, w'_0 = 0$) les composantes de $\vec{W}_0$. On sait que

$$u'_0 = \frac{\partial\Theta}{\partial x}, \qquad v'_0 = \frac{\partial\Theta}{\partial y}, \qquad w'_0 = \frac{\partial\Theta}{\partial z},$$

où l'on remplace x, y, z par $X_0 - X_1$, $Y_0 - Y_1$, $Z_0 - Z_1$; d'où les équations

$$\frac{\mathcal{A}X_0 + \mathcal{F}Y_0 + \mathcal{E}Z_0 - \mathcal{L}}{X_0} = \frac{\mathcal{F}X_0 + \mathcal{B}Y_0 + \mathcal{D}Z_0 - \mathcal{M}}{Y_0} = -\sigma,$$

$$\mathcal{E}X_0 + \mathcal{D}Y_0 + \mathcal{C}Z_0 = \mathcal{N},$$

$$X_0^2 + Y_0^2 = f^2 Z_0^2,$$

en posant

$$\mathcal{L} = \mathcal{A}X_1 + \mathcal{F}Y_1 + \mathcal{E}Z_1, \qquad \mathcal{M} = \mathcal{F}X_1 + \mathcal{B}Y_1 + \mathcal{D}Z_1, \qquad \mathcal{K} = \mathcal{E}X_1 + \mathcal{D}Y_1 + \mathcal{C}Z_1.$$

On en tire X_0, Y_0, Z_0 et l'inconnue auxiliaire σ qui doivent désormais satisfaire aux inégalités suivantes :

$$\sigma > 0, \qquad Z_0 < 0.$$

Loi de passivité : $\mathcal{N} \geqq 0$.

Loi de passivité composée : $\partial/\partial f\,(f\sigma Z_0) \leqq 0$.

Géométriquement, la direction (X_0, Y_0, Z_0) s'obtient par l'intersection, dans un plan $t'O'y'$ parallèle à Oz, d'une hyperbole et d'une parabole *d'axes parallèles*, la parabole passant par le point (X_1, Y_1, Z_1). Les inégalités imposent :

1° que le point d'intersection soit dans un certain quadrant;

2° que la parabole tourne sa concavité vers les z' positifs;

3° que, si l'angle des asymptotes de l'hyperbole se ferme, le point d'intersection se déplace dans le sens des t' croissants.

La discussion complète, que je publierai ailleurs, laisse subsister les divers cas suivants :

α. $W_0 \neq 0$. — Deux cas de détermination unique : échappement, glissement.

Deux cas d'indétermination : choc tangentiel, choc tangentiel ou échappement [1].

β. $W_0 = 0$. — Trois cas de détermination unique : échappement, glissement, roulement sans glissement.

Quatre cas d'indétermination : échappement ou roulement sans glissement, glissement ou roulement sans glissement, glissement (deux solutions), glissement (deux solutions) ou roulement sans glissement.

MÉCANIQUE. — *De l'impossibilité, sur l'espace à trois dimensions, de construire une mécanique rationnelle, permettant de représenter sûrement tous les phénomènes observables.* Note de M. **Jean Loiseau**, présentée par M. L. de Broglie.

L'une des hypothèses de la mécanique classique est que *les trajectoires, vitesses et forces agissant sur chaque élément de volume sont représentables sur un espace euclidien à trois dimensions.*

Nous allons montrer que cette hypothèse n'est pas satisfaisante.

Pour exécuter des expériences, et les rapporter les unes aux autres, nous établissons pratiquement une correspondance entre les éléments d'un espace abstrait $\mathcal{E}$, *choisi à l'avance* et les éléments physiques observés formant un ensemble P. Cette correspondance est une simple convention qui permet de représenter l'ensemble P sur $\mathcal{E}$.

Le groupe fondamental G, attaché à $\mathcal{E}$, permet de définir l'égalité de deux figures : deux figures F, F' sont égales lorsque l'on a $F' = TF$, T étant une transformation de G.

En physique, on dit que deux figures sont égales lorsque celles qui leur correspondent sur la carte sont égales. Le groupe utilisé en mécanique classique est le groupe euclidien à trois dimensions E_3, la carte est établie sur l'espace de Klein correspondant E_3, aux points physiques P correspondent les points de l'espace E_3 [2].

En chaque point de la trajectoire de l'élément physique nous choisissons un repère R_{MP}. Ce repère est indépendant du repère affecté à un autre élé-

---

(1) Dans ce cas, le glissement immédiat est en contradiction avec la loi de passivité; il ne peut se produire que *comme conséquence du choc tangentiel* qui modifie les données initiales.

(2) Cette convention pourrait facilement être modifiée.

ment M'. Pour établir la carte de la trajectoire de M, il suffit de supposer *a priori* les différents repères représentés sur la carte. On suppose habituellement que ces repères sont des trièdres trirectangles que l'on représente sur E_3 par des trièdres parallèles entre eux. La représentation des trajectoires ne conduit ainsi à aucune difficulté, elle peut se faire sur une infinité d'espaces à trois dimensions. Dans le repère R_M il est possible de définir en M la vitesse relative V_{rM} par rapport à R_M et ceci sans difficulté. V_{rM} étant un vecteur représentable sur R_M. Il n'en est plus de même s'il s'agit de représenter la vitesse absolue φ_M de M sur E_3, vitesse absolue indispensable pour déterminer son accélération. En effet, pour y parvenir, il faudra d'une part choisir une loi de raccordement de $R_{M'}$ par rapport à R_M (ce qui définit arbitrairement un espace à connexion euclidienne), et d'autre part définir la vitesse relative du repère $R_{M'}$ par rapport à R_M. Or cette vitesse n'est pas représentable sur E_3 car elle n'est pas dans l'espace tangent R_M et les accélérations complémentaires ne sont pas nécessairement perpendiculaires à R_M. φ_M et le repère R_M définissent un espace euclidien à quatre dimensions dans lequel on pourra définir un repère R'_M constitué par R_M et la perpendiculaire à R_M dans l'hyperplan $(R_M \varphi_M)$; c'est dans cet espace que se trouve la vitesse absolue et non nécessairement dans R_M (1). *Il est donc impossible dans le cas général de représenter la vitesse d'un point sur un espace à trois dimensions euclidien;* il faut considérer les trajectoires absolues comme situées dans un espace à quatre dimensions $\mathcal{E}'$ dont R'_M est l'espace tangent.

Les accélérations et les vitesses absolues en un point M sont dans l'espace R'_M tangent à $\mathcal{E}'$ et exceptionnellement dans R_M tangent à $\mathcal{E}_t$ lieu des points M à l'instant t : ce qui est l'hypothèse très particulière de la mécanique classique.

Cette hypothèse est inadmissible *a priori* car il peut y avoir des accélérations définies expérimentalement que cette hypothèse empêche de repré-

(1) En cherchant à construire une mécanique sur une surface à deux dimensions de l'espace à trois dimensions euclidien, le résultat devient évident. En effet, l'accélération d'un point ne peut être définie, même si l'on se contente de chercher son déplacement à la surface, que si l'on se donne la rotation et la translation de l'élément superficiel qui ne sont pas en général dans le plan tangent et provoquent l'apparition d'accélérations complémentaires qui empêchent de faire une carte des trajectoires, vitesses absolues et accélérations sur un plan, à moins de considérer uniquement des mouvements tels que l'accélération complémentaire soit normale à la surface à tout instant.

senter. Mais cette hypothèse pourrait être adoptée *a posteriori* comme un résultat fourni par l'expérience.

Or le champ électromagnétique ne peut se représenter en mécanique classique [car il ne vérifie dans l'espace euclidien E_3, ni la loi de conservation de l'énergie, ni la loi de l'égalité de l'action et de la réaction (1), à l'opposé de ce qui a lieu sur l'espace $\mathcal{E}'$ à 4 dimensions], ce qui condamne même *a posteriori* l'hypothèse de la mécanique classique, comme d'ailleurs toute représentation sur l'espace-temps à 4 dimensions seulement.

AÉRODYNAMIQUE EXPÉRIMENTALE. — *Sur les phénomènes tourbillonnaires à l'aval d'une hélice aérienne.* Note (2) de M. **Jacques Valensi**, présentée par M. Henri Villat.

Nous avons poursuivi l'étude expérimentale de la configuration tourbillonnaire à l'aval d'une hélice aérienne (3) dans son fonctionnement en moulinet, c'est-à-dire en récepteur d'énergie. Voici les principaux résultats :

1° Le fonctionnement en moulinet est caractérisé comparativement au fonctionnement en hélice propulsive par un changement du sens d'enroulement des spirales de fumée; ce changement de sens correspond à un changement de signe de la circulation autour des tourbillons qui s'échappent des pales de l'hélice.

2° La loi de variation du pas réduit des tourbillons marginaux en fonction de V/nD est encore linéaire; pour les hélices bipales que nous avons étudiées, la même droite représente cette loi dans le fonctionnement en hélice propulsive et en moulinet. Pour des hélices tripales, composées de pales identiques aux pales des hélices précédentes la droite exprimant cette variation dans les fonctionnements en moulinet semble avoir un coefficient angulaire légèrement supérieur à celui de la droite correspondant au fonctionnement en hélice propulsive.

3° Nous avons montré que la surface de révolution de courant qui s'appuie sur les extrémités des pales d'une hélice se rapproche de plus en plus d'un cylindre de révolution lorsque V/nD augmente en se rapprochant du V/nD de circulation nulle γ_0.

(1) Voir L. Bloch, *Précis d'Électricité théorique*, 1919, p. 402-407.

(2) Séance du 9 avril 1934.

(3) *Comptes rendus*, **196**, 1933, p. 1639; **197**, 1933, p. 514 et 612.

Dans le fonctionnement en moulinet, soit lorsque V/nD augmente à partir de γ_0, la surface de courant marginale se contracte à nouveau. Dans le champ de notre observation (distance en aval de l'hélice égale à 1,3 D) la ligne moyenne des tourbillons marginaux s'enroule sur une surface de révolution que l'on peut, à une distance de l'hélice égale à son rayon, confondre avec un cône très légèrement ouvert vers l'aval; le rayon du parallèle le plus éloigné est toujours inférieur au rayon de l'hélice et décroît quand V/nD croît.

4° L'observation des lignes d'émission entre le tourbillon marginal et le tourbillon du moyeu montre des coupures qui ne sont autres que les traces de cette ligne d'émission sur la couche de discontinuité qui s'échappe du bord de fuite des pales. On peut dire par analogie avec ce qui se passe près du tourbillon marginal que ces coupures matérialisent les sections successives des tourbillons hélicoïdaux qui s'échappent du bord de fuite des pales.

5° Par suite de la distribution de la vitesse le long de la pale ou encore de la traction, le pas de ces tourbillons va en croissant à partir du tourbillon marginal jusqu'à la région correspondant au maximum d'accroissement de pression totale, puis décroît ensuite jusqu'à redevenir égal au pas du tourbillon marginal sur le tourbillon du moyeu. Simultanément la circulation autour de ces tourbillons, qui reste toujours très faible comparativement à la circulation autour du tourbillon marginal, décroît, en gardant le même signe que celle autour du tourbillon marginal, du tourbillon marginal à la région du maximum d'accroissement de pression totale, et croît ensuite en changeant de signe, de cette région au tourbillon du moyeu.

6° Pour des valeurs de V/nD voisines de γ_0 on constate dans tout le champ à l'aval de l'hélice la coexistence de deux systèmes de tourbillons de circulation de signe contraire avec prépondérance du système hélice ou moulinet selon qu'on est en deçà de γ_0 ou au delà de γ_0. Pour $V/nD = \gamma_0$ dans tout le champ, tous les tourbillons sont de pas égaux et en chaque point les tourbillons des deux systèmes ont des circulations égales en valeur absolue.

7° L'expression que nous avons donnée pour la circulation autour du tourbillon marginal et qui est déduite de nos mesures conduit aux résultats suivants : à circulation nulle le pas du tourbillon est égal au pas des hélices géométriques décrites par les points matériels de l'hélice. C'est ce que nous avons vérifié expérimentalement.

8° Nous avons réalisé un torsiomètre très sensible qui nous a permis de constater que le couple s'annule en même temps que la circulation.

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — *Sur le mécanisme du choc dans les moteurs à explosion*. Note de M. **Max Serruys**, présentée par M. E. Jouguet.

Dans une Note précédente, nous avons montré que le cognement pouvait se produire dans un moteur à explosion, même lorsqu'on réalise des conditions de température telles que toute trace de peroxydes devrait être éliminée. Dans ces conditions, la théorie dite des peroxydes n'apparaît plus comme suffisante pour justifier l'existence du choc dans les moteurs à essence, et il nous semble qu'il y a lieu de recourir à une autre explication.

A. L'hypothèse la plus simple serait évidemment d'admettre que, par suite de la pression et de la température de plus en plus élevées du milieu qu'elle aborde, la flamme se propage avec une vitesse constamment croissante, et qu'on passe ainsi progressivement de la simple déflagration au régime détonant; mais, d'une part, cette hypothèse serait contraire à la théorie mathématique de la propagation des flammes dans un mélange combustible et, d'autre part, les diagrammes que nous avons enregistrés avec notre manographe, aussi bien que les enregistrements photographiques obtenus, soit au laboratoire (Duchêne, Perkin, etc.), soit dans le moteur (Withrow), montrent clairement que la vitesse de la flamme reste modérée jusqu'au voisinage immédiat du choc. Celui-ci se présente, par conséquent, comme une sorte de discontinuité (ce qui est contraire à l'hypothèse).

B. D'autre part, nous avons montré qu'il se produit, en général, seulement vers la fin de la combustion et que, pour des essences de qualité courante (60 à 65 d'octane), la pression réalisée immédiatement avant le choc est (d'après nos diagrammes) pour les gaz non brûlés, de 25 à 30 kg/cm², pour un moteur normalement refroidi. En admettant une température moyenne de la charge gazeuse de 70° à la fin d'admission, un calcul simple montre alors que la température des gaz non brûlés immédiatement avant la détonation doit être de 625° environ.

Cette température correspond sensiblement à la deuxième température d'auto-allumage mentionnée par M. Dumanois dans ses Notes récentes et n'est pas très éloignée non plus des températures d'allumage spontané déterminées (à la pression atmosphérique) à l'aide de l'appareil More-Krupp, par exemple.

Nous sommes donc en état d'affirmer que *le choc se produit dans le*

moteur au moment où les gaz non brûlés atteignent, dans leur eusemble, une température et une pression capables de produire leur combustion immédiate. Faut-il, dès lors, supposer que toute la masse des gaz non brûlés se trouve ainsi allumée simultanément et brûle *en bloc* dans un temps très court? Non, car en thèse générale il n'est pas possible d'admettre l'homogénéité thermique de cette masse lorsqu'il s'agit d'un moteur où la disparité thermique est entretenue par la présence des gaz brûlés résiduels et les inégalités de température considérables qui existent entre les différentes régions des parois.

D'ailleurs, même dans les expériences effectuées dans des bombes uniformément chauffées, on a pu constater (enregistrements photographiques de M. Duchêne) que le mélange s'autoallumait souvent en un point à partir duquel se propage un nouveau front de flamme sans que la détonation s'ensuive forcément d'une manière immédiate.

C. Une autre hypothèse plausible consisterait à supposer que les radiations émises par la flamme deviendraient susceptibles de provoquer à distance l'inflammation totale et instantanée du mélange non brûlé lorsque celui-ci aurait atteint une température suffisamment élevée.

Nous avons tenté, pour vérifier cette hypothèse, l'expérience suivante :

Le moteur étant réglé à la limite inférieure du cognement, en sorte que celui-ci se manifeste d'une manière faible et sporadique, le flux lumineux d'une lampe à arc puissante a été brusquement introduit dans le moteur par une fenêtre en quartz, située à l'endroit où le choc avait tendance à se produire. Malgré la grande étendue du spectre émis et susceptible de traverser le quartz et son intensité (80000 lux), on n'a pu constater aucun accroissement du nombre, ni de l'intensité des détonations.

C'est pourquoi seule l'apparition du régime détonant (onde explosive découverte par Berthelot et Veille et dont l'étude mathématique complète a été réalisée par M. Jouguet), nous semble pouvoir expliquer la formation de l'onde de pression à front raide que nous avons enregistrée dans nos diagrammes. Seule aussi, l'existence de l'onde explosive explique que l'on n'ait jamais enregistré, à notre connaissance, de propagations de flammes déflagrantes après le choc.

Mais, dans l'onde explosive, la combustion se propage, comme on sait, par le moyen d'une onde de pression à front raide généralement très puissante. *Pour expliquer le choc, il faut donc montrer comment cette onde de pression a pu prendre naissance dans le moteur.*

Observations de M. É. Jouguet à propos de la Note précédente.

M. Serruys fait observer que l'hypothèse d'une déflagration passant *progressivement* à la détonation serait contraire à la théorie de la propagation des flammes. Effectivement, dans cette théorie, les détonations et les déflagrations constituent deux régimes bien séparés, et l'on peut assigner à la célérité des déflagrations des limites supérieures (de l'ordre de 200 et de 500 m/s pour le mélange d'hydrogène et d'air) même si la flamme se propage dans un milieu dont la température T_0 est très voisine de la température d'inflammation τ. Il est vrai que la formule que j'ai donnée pour la célérité des déflagrations donne une valeur infinie pour $\tau = T_0$. Mais cette formule n'est qu'approchée (célérités lentes), et les limites supérieures dont je viens de parler restent toujours valables (¹).

Par ailleurs, le régime de détonation qui apparaît dans les moteurs pourrait être une détonation incomplète, et non complète comme l'est l'onde explosive proprement dite. Mais s'il en était ainsi, les raisonnements de M. Serruys ne seraient pas troublés. Même incomplète, en effet, la détonation est caractérisée par une augmentation de pression (²), et c'est sur cette augmentation qu'est fondée la discussion de M. Serruys.

ASTRONOMIE. — *La pulsation des étoiles à volume ellipsoïdal constant et aplatissement variable.* Note de M. **Émile Belot**, présentée par M. Ernest Esclangon.

Les étoiles supergéantes, en se condensant en géantes suivant la loi des aires, c'est-à-dire en passant d'une densité de l'ordre de 10^{-8} à une densité de l'ordre de 10^{-5}, ont leur volume à peu près sphérique primitif réduit à un volume ellipsoïdal. J'ai pu calculer que le protosoleil de rayon 62,3 ⊙, de densité 10^{-8}, avait un aplatissement 0,384, avec une vitesse de 55 km/sec à l'équateur.

Par ailleurs, les mesures d'O. Struve et Schawn, par la largeur d'une des raies 4481 du magnésium ont donné pour les étoiles géantes des vitesses équatoriales considérables, en moyenne 60 km/sec et allant jusqu'à 200 km/sec,

---

(¹) *Mécanique des explosifs*, p. 387 et 395, Paris 1917.

(²) *La Science aérienne*, **3**, 1934, p. 148.

en sorte que ces étoiles ont une forme nécessairement ellipsoïdale et non sphérique.

Pour un ellipsoïde de révolution, la condition du volume constant s'exprimera par

(1) $$a^2 b = \mathrm{K}.$$

Les surfaces apparentes dans la direction équatoriale (S) et dans la direction de l'axe (S′) seront

(2) $$\mathrm{S} = ab = \mathrm{K} : a,$$

(3) $$\mathrm{S}' = a^2 = \mathrm{K} : b.$$

Différentiant (1), (2), (3), on aura

(1)′ $$da = -\,db\,\frac{a}{2b},$$

(2)′ $$\frac{d\mathrm{S}}{\mathrm{S}} = -\frac{da}{a},$$

(3)′ $$\frac{d\mathrm{S}'}{\mathrm{S}'} = \frac{2\,da}{a}.$$

Pour une variation da du rayon, $d\mathrm{S} : \mathrm{S}$ et $d\mathrm{S}' : \mathrm{S}'$ sont respectivement les variations relatives d'éclat (et par suite de magnitude) quand le rayon visuel est dans l'équateur ou dans la direction de l'axe.

Mais, en même temps que se produit une variation d'éclat, se produit aussi, dans les deux cas, une *variation du type stellaire*.

En effet, dans le cas du rayon visuel dans le plan équatorial, plus a est grand, plus S est faible, plus la surface apparente est en moyenne loin du centre, ce qui correspond à une diminution de température pour le type stellaire.

Il en est de même dans le second cas où S′ diminue en même temps que a.

Considérons maintenant le cas général : a_1 b_1 étant les longueurs conjuguées dans l'ellipse perpendiculaire au rayon équatorial a, l'ellipse de contour apparent vue dans la direction b_1 aura pour surface $\mathrm{S}'' = aa_1$ et l'on aura $\mathrm{S} < \mathrm{S}'' < \mathrm{S}'$ puisque $b \leqq a_1 \leqq a$.

Il pourra alors arriver que ds'' soit nul, da et da_1 étant de signe contraire.

Dans notre hypothèse, deux causes peuvent faire varier l'aplatissement de l'ellipsoïde stellaire :

1° Son choc sur une nébuleuse noire sans doute 100000 fois plus dense que les nébuleuses lumineuses : ce cas a été étudié par notre cosmogonie dualiste.

2° Dans la phase originelle des étoiles, elles résultent [1] du choc de deux nébuleuses produisant des tourbillons instables au point de vue de la gravitation qui les oblige à se condenser vers leur centre de gravité de telle sorte que les parties nord et sud du tourbillon viennent s'écraser sur le noyau stellaire.

Comparons notre théorie à celle où la pulsation est supposée à volumes sphériques variables : ce genre de pulsation ne peut être rapporté qu'à une cause interne explosive ou radioactive qui correspond à une consommation d'énergie rendant difficile l'explication de la constance de la période des Céphéides, alors que dans notre hypothèse la constance du volume correspond à une très faible dépense d'énergie. D'ailleurs, il est peu probable d'après ce qui précède que les étoiles géantes soient sphériques.

Pour δ de Céphée où la magnitude visuelle varie de 3,6 à 4,3 en $5^j,37$ et le spectre du type F_0 à G_2, Eddington donne une variation théorique du rayon de 6 pour 100, soit une variation de surface apparente de 12 pour 100 qui, dans notre hypothèse, se réduit à une variation du rayon de 10,7 pour 100.

ASTRONOMIE. — *Application aux étoiles* B *de deux méthodes d'étude de la rotation galactique.* Note de M. **Henri Mineur**, présentée par M. Ernest Esclangon.

1. Désignons par x, y les coordonnées d'un point du plan galactique, et par $\vec{V}(X, Y)$ la vitesse moyenne des étoiles en ce point. Je dis que $\vec{V}$ est représentable par une rotation pure, si ce vecteur est la somme d'un vecteur constant (X_0, Y_0) et d'un vecteur $\vec{V}'$ représentant une rotation autour d'un point $\omega(x_0, y_0)$ avec une vitesse fonction seulement de la distance à ω. J'ai cherché si les vitesses des étoiles B sont représentables par une rotation pure.

2. En écrivant que $\vec{V}$ est perpendiculaire à la droite qui joint son point d'application à ω, on a l'équation

$$\Theta = Xx + Yy = x_0 X + y_0 Y + X_0 x + Y_0 y - (X_0 x_0 + Y_0 y_0). \tag{1}$$

Chaque vecteur $\vec{V}$ donne une équation de cette nature où x_0, y_0, X_0, Y_0 sont les inconnues. J'ai fait une application numérique aux vecteurs $\vec{V}$ cal-

[1] *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 1321.

culés en 49 points du plan galactique par M. Pierre Guintini et moi-même [1]; l'ensemble des équations (1) traitées par la méthode des moindres carrés donne

$$(2)\quad \begin{cases} x_0 = -100 \mp 26, & y_0 = +103 \mp 24, \\ X_0 = -14,0 \mp 0,9, & Y_0 = -6,5 \mp 0,8, \\ X_0 x_0 + Y_0 y_0 = +770 \mp 454. & \end{cases}$$

Les unités sont le parsec et le km/sec^{-1}.

3. Soit R la distance d'un point à ω, on peut admettre que dans le voisinage du Soleil la grandeur du vecteur V′ est représentable par une formule telle que

$$R V'(R) = u + v R^2 + \varpi R^4.$$

Si l'on remplace dans cette identité V′ et R par leurs valeurs, on obtient l'équation

$$(3)\quad \begin{aligned} \Gamma = Y x - X y = {} & u + v R_0^2 + \varpi R_0^4 + Y_0 x_0 - X_0 y_0 \\ & - x(Y_0 + 2 v x_0 + 4 \varpi x_0 R_0^2) \\ & - y(- X_0 + 2 v y_0 + 4 \varpi y_0 R_0^2) \\ & + x^2(v + 6 \varpi x_0^2 + 2 \varpi y_0^2) + 8 \varpi x_0 y_0 x y \\ & + y^2(v + 6 \varpi y_0^2 + 2 \varpi x_0^2) \\ & - 4 \varpi x_0 x^3 - 4 \varpi y_0 x^2 y - 4 \varpi x_0 x y^2 - 4 \varpi y_0 y^3 \\ & - y_0 X + x_0 Y + \varpi x^4 + 2 \varpi x^2 y^2 + \varpi y^4, \end{aligned}$$

où R_0 désigne la distance de ω au Soleil.

Il vient donc à l'idée de former en chacun des 49 points cités au paragraphe 2 l'équation (3) et de déterminer les coefficients du développement de Γ suivant les puissances de x, y, jusqu'aux termes du quatrième degré et en ajoutant des termes linéaires en X, Y. On a ainsi un système à quinze inconnues qui donne, par la méthode des moindres carrés,

$$(4)\quad \begin{aligned} \Gamma = {} & -13,50_{\pm 2,81} \cdot 10^2 - 2,42_{\pm 0,88}\, x + 19,85_{\pm 1,01}\, y - 0,29_{\pm 0,86} \cdot 10^{-2} x^2 \\ & - 1,66_{\pm 0,30} \cdot 10^{-2} x y - 3,74_{\pm 0,58} \cdot 10^{-2} y^2 - 0,53_{\pm 0,13} \cdot 10^{-4} x^3 \\ & - 0,18_{\pm 0,26} \cdot 10^{-4} x^2 y - 1,08_{\pm 0,12}\, x y^2 - 1,59_{\pm 0,17} \cdot 10^{-4} y^3 \\ & - 0,56_{\pm 0,19} \cdot 10^2 X - 0,77_{\pm 0,21} \cdot 10^2 Y - 0,18_{\pm 0,08} \cdot 10^{-6} x^4 \\ & + 0,35_{\pm 0,1} \cdot 10^{-6} x^2 y^2 + 0,13_{\pm 0,06} \cdot 10^{-6} y^4. \end{aligned}$$

Les termes en X, Y donnent :

$$(5)\quad x_0 = -77_{\pm 21}, \qquad y_0 = +56_{\pm 19}.$$

[1] *Bulletin astronomique*, 7, v, 1932, p. 235, tableau I.

Les valeurs (2) et (5) trouvées pour les coordonnées de ω ne correspondent pas à un centre de rotation possible (longitude 144°), j'en conclus que le vecteur $\vec{V}$ n'est pas représentable par une rotation pure.

4. En adoptant 330° pour la longitude du centre et $R_0 = 10000$ parsecs, on peut chercher à tirer u, v, w des coefficients de (4), on a ainsi :

$$(6) \quad \begin{cases} u = -3,13.10^6, \quad v = -4,44.10^{-2}, \quad w = +0,48_{\pm 0,10}.10^{-10}, \\ X_0 = +368_{\pm 59}, \quad Y_0 = +606. \end{cases}$$

Les valeurs (6) sont toutes trop élevées et confirment la conclusion du paragraphe 3 : $\vec{V}$ n'est pas représentable par une rotation pure; je montrerai dans une prochaine Note comment on peut extraire une rotation pure du vecteur $\vec{V}$.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur l'extrême indétermination de certaines propagations liées à l'équation de Schrödinger.* Note [1] de M. **A. Buhl**.

Si l'on veut bien se reporter à des publications déjà faites [2], on peut partir maintenant de l'équation fondamentale

$$(1) \qquad \frac{1}{\Theta(x, y, z)\sqrt{\Phi_x^2 + \Phi_y^2 + \Phi_z^2}} \begin{vmatrix} \Phi_x & \Phi_y & \Phi_z \\ P_x & P_y & P_z \\ Q_x & Q_y & Q_z \end{vmatrix} = \Psi(\Phi, P, Q).$$

Celle-ci suppose un espace à canaux $P = \text{const.}$, $Q = \text{const.}$ et des surfaces propagatrices transversales S d'équation $\Phi = 0$. Le second membre Ψ est d'une construction déjà très indéterminée; Ψ est une fonction analytique ou non, voire une fonctionnelle simplement assujettie à se réduire, pour $\Phi = 0$, à une expression $\Psi_0(P, Q)$ donnant un sens à l'intégrale

$$(2) \qquad \iint_S \Theta\, dS = \iint_\sigma \begin{vmatrix} \alpha & \beta & \gamma \\ P_x & P_y & P_z \\ Q_x & Q_y & Q_z \end{vmatrix} \frac{d\sigma}{\Psi_0(P, Q)}.$$

Ainsi, il peut y avoir, en (1), des équations aux dérivées partielles de tous les ordres et même d'ordre infini.

Ce sont les intégrales (2), en $\Theta\, dS$, qui se propagent transversalement

(1) Séance du 9 avril 1934.

(2) *Mém. Sc. mathématiques*, fasc. 62, et *Mém. Sc. physiques*, fasc. 22.

dans les canaux, sur des cloisons S, en général non raccordées de canal à canal voisin. La cloison σ est une projection *canale* quelconque de S.

Soit maintenant

$$F\,dx + G\,dy + H\,dz = \frac{1}{\Psi_0(P, Q)} \begin{vmatrix} dx & dy & dz \\ P_x & P_y & P_z \\ Q_x & Q_y & Q_z \end{vmatrix} = u^2 d\frac{v}{u},$$

ce qui donne, quant aux deux premiers membres, l'équation essentielle de la Physique théorique

$$(3) \qquad \frac{\partial F}{\partial x} + \frac{\partial G}{\partial y} + \frac{\partial H}{\partial z} = 0$$

et, ce qui est possible, quant au troisième, si

$$(4) \qquad \begin{vmatrix} P_yQ_z - P_zQ_y & P_zQ_x - P_xQ_z & P_xQ_y - P_yQ_x \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ P_yQ_z - P_zQ_y & P_zQ_x - P_xQ_z & P_xQ_y - P_yQ_x \end{vmatrix} = 0.$$

Alors

$$F = uv_x - vu_x, \qquad G = uv_y - vu_y, \qquad H = uv_z - vu_z$$

et (3) donne $u\,\Delta v = v\,\Delta u$, d'où

$$\frac{\Delta u}{u} = \frac{\Delta v}{v} = -\Omega(x, y, z).$$

Ainsi, u et v sont solutions de l'équation de Schrödinger

$$\Delta f + \Omega f = 0.$$

Mais, pour aboutir à ce résultat, les trois fonctions Φ, P, Q n'ont été assujetties ici qu'aux deux équations (1) et (4), l'équation (1) comportant déjà l'indétermination de Ψ indiquée tout à l'heure. A tout cela peuvent correspondre des propagations géométriques des plus diverses et même des propagations *agéométriques* que nous ne pouvons nous représenter. Ainsi, outre les ensembles de discontinuités des surfaces S, il peut arriver que ces surfaces présentent des régions continues mais sans plans tangents déterminables, les Φ_x, Φ_y, Φ_z qui figurent dans (1) pouvant posséder, en ces régions, des ensembles de singularités. C'est un renouvellement, plus complexe, de ce qui se passe, dans le plan et en coordonnées polaires, avec les trajectoires isométriques $ds = a\,d\theta$. L'impossibilité, où l'on sera souvent, de se représenter les dS, bien que ces dS puissent donner un sens à l'intégrale (2), me paraît comparable à l'impossibilité physique d'attribuer une *forme* aux corpuscules ultimes.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la forme tensorielle de la mécanique ondulatoire.* Note (¹) de M. **R. Zaïcoff**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous choisirons la coordonnée x^4 imaginaire. Soient alors $\mathfrak{A}_{\sigma\tau.}^{.\mu\nu}$ un tenseur complexe et $\tilde{\mathfrak{A}}_{\sigma\tau.}^{.\mu\nu}$ son conjugué complexe, où l'on ne change pas les unités imaginaires, incluses dans les indices 4. $\mathfrak{A}_{\mu\nu}$ désignant un tenseur à symétrie gauche, alors son complément duel $^*\mathfrak{A}^{\sigma\tau}$ est donné par

$$(1) \qquad {}^*\mathfrak{A}^{\sigma\tau} = \pm \frac{1}{i\sqrt{g}} \mathfrak{A}_{\mu\nu},$$

suivant que la permutation $\begin{pmatrix} \sigma\tau\mu\nu \\ 1234 \end{pmatrix}$ est paire ou impaire. Formons ensuite le tenseur électromagnétique $\mathfrak{F}_{\mu\nu}$ comme le rotationnel du potentiel électromagnétique φ_τ, et les opérateurs

$$(2) \qquad {}^{\pm}p_\tau = \frac{h}{2\pi i} \nabla_\tau \mp \frac{l}{c} \varphi_\tau,$$

∇_τ étant la dérivée covariante par rapport à x^τ. Désignons maintenant par $^{\pm}\psi_\tau$ le quadrivecteur ondulatoire pour les électrons positifs ou négatifs. Alors, on peut montrer que les équations

$$(3) \qquad \text{mc.}\, {}^{\pm}\mathcal{H}_{\sigma\tau} = {}^{\pm}p_\sigma {}^{\pm}\psi_\tau - {}^{\pm}p_\tau {}^{\pm}\psi_\sigma - i^*({}^{\pm}p_\sigma {}^{\pm}\psi_\tau - {}^{\pm}p_\tau {}^{\pm}\psi_\sigma),$$

$$(4) \qquad \text{mc.}\, {}^{\pm}\mathcal{H} = {}^{\pm}p_\tau {}^{\pm}\psi^\tau,$$

$$(5) \qquad \text{mc.}\, {}^{\pm}\psi_\nu = {}^{\pm}p_\tau {}^{\pm}\mathcal{H}_{\nu}^{.\tau} - {}^{\pm}p_\nu {}^{\pm}\mathcal{H}$$

représentent deux groupes de huit équations complexes linéaires chacune entre huit quantités complexes. Si nous posons comme d'habitude

$$(6) \qquad \nabla_\tau \varphi^\tau = 0,$$

et, substituant (3), (4) dans (5), nous obtiendrons les équations du second ordre

$$(7) \qquad \left\{ g^{\sigma\tau} \nabla_\sigma \nabla_\tau \mp \frac{4\pi i e}{hc} \varphi^\tau \nabla_\tau - \frac{4\pi^2}{h^2} \left(m^2 c^2 + \frac{e^2}{c^2} \varphi_\tau \varphi^\tau \right) \right\} {}^{\pm}\psi_\nu$$
$$- R_\nu^\tau \,{}^{\pm}\psi_\tau \mp \frac{2\pi i e}{hc} (\mathfrak{F}_\nu^\tau + i^* \mathfrak{F}_\nu^\tau) {}^{\pm}\psi_\tau = 0,$$

qui peuvent être réduites en absence de gravitation aux équations de Dirac du second ordre au moyen d'additions et soustractions seulement. For-

(¹) Séance du 26 mars 1934.

mons enfin le quadricourant électrique $\mathcal{S}^\tau$:

$$(8)\quad \mathcal{S}^\tau = \frac{e}{2}\big({}^{+}\mathcal{H}^{\tau\rho}\,{}^{-}\psi_\rho + {}^{+}\mathcal{H}\,{}^{-}\psi^\tau - {}^{-}\mathcal{H}^{\tau\rho}\,{}^{+}\psi_\rho - {}^{-}\mathcal{H}\,{}^{+}\psi^\tau + {}^{+}\tilde{\mathcal{H}}^{\tau\rho}\,{}^{-}\tilde{\psi}_\rho + {}^{+}\tilde{\mathcal{H}}\,{}^{-}\tilde{\psi}^\tau - {}^{-}\tilde{\mathcal{H}}^{\tau\rho}\,{}^{+}\tilde{\psi}_\rho - {}^{-}\tilde{\mathcal{H}}\,{}^{+}\tilde{\psi}^\tau\big)$$

$$= \frac{e}{2mc}\big({}^{-}\psi^\rho\,{}^{+}p^\tau\,{}^{+}\psi_\rho - {}^{+}\psi^\rho\,{}^{-}p^\tau\,{}^{-}\psi_\rho + {}^{-}\tilde{\psi}^\rho\,{}^{+}\tilde{p}^\tau\,{}^{+}\tilde{\psi}_\rho - {}^{+}\tilde{\psi}^\rho\,{}^{-}\tilde{p}^\tau\,{}^{-}\tilde{\psi}_\rho\big)$$

$$- \frac{he}{4\pi mc}\nabla_\rho\Big\{\frac{1}{i}\big({}^{+}\psi^\tau\,{}^{-}\psi^\rho - {}^{+}\psi^\rho\,{}^{-}\psi^\tau - {}^{+}\tilde{\psi}^\tau\,{}^{-}\tilde{\psi}^\rho + {}^{+}\tilde{\psi}^\rho\,{}^{-}\tilde{\psi}^\tau\big) + {}^{*}\big({}^{+}\psi^\tau\,{}^{-}\psi^\rho - {}^{+}\psi^\rho\,{}^{-}\psi^\tau + {}^{+}\tilde{\psi}^\tau\,{}^{-}\tilde{\psi}^\rho - {}^{+}\tilde{\psi}^\rho\,{}^{-}\psi^\rho\big)\Big\}.$$

Des équations (3), (4), (5) on déduit l'équation de continuité

$$(9)\quad \nabla_\tau \mathcal{S}^\tau = 0.$$

THERMODYNAMIQUE. — *Détermination des chaleurs spécifiques des liquides.* Note de MM. **Nicolas de Kolossowsky** et **W. W. Udowenko.**

Voici de nouvelles données expérimentales [1] sur les valeurs des chaleurs moléculaires sous pression constante C_p et des dérivées partielles de l'entropie moléculaire $(\partial S/\partial T)_p$ pour dix liquides organiques, mesurées à la température de 29°C. environ :

Liquide.	Températures absolues extrêmes.	Températures absolues moyennes.	Nombre de mesures.	c_p Valeurs extrêmes.	c_p Valeur moyenne.	C_p	$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)$
Éthylbenzène........	302,6–303,0	302,75	4	0,3962–0,4103	0,4028	42,73	0,1
Isopropylbenzène....	301,8–302,4	302;07	8	0,3889–0,4019	0;3959	47,54	0,1
Benzène monobromé..	302,5–302,8	302,65	5	0,2206–0,2235	0,2215	34,77	0,1
Aldéhyde benzoïque..	302,3–302,5	302,39	4	0,3831–0,3930	0,3860	40,93	0,1
Métanitrotoluène....	302,3–302,5	302,39	6	0,3518–0,3544	0,3526	48,33	0,1
Diméthylaniline.....	302,3–302,4	302,35	3	0,4214–0,4268	0,4236	51,29	0,1
Diéthylaniline.......	300,3–302,3	302,03	7	0,4338–0,4437	0,4398	65,58	0,2
Orthotoluidine.......	302,4–302,7	302,53	4	0,4660–0,4698	0,4678	50,09	0,1
Métatoluidine........	302,4–302,9	302,72	5	0,4821–0,4885	0,4841	51,84	0,1
Quinoléine..........	302,4–302,6	302,49	3	0,3501–0,3612	0,3574	46,13	0,1

Les valeurs ci-dessus, ainsi que ceux de la Note précédente, nous montrent que la dérivée partielle de l'entropie moléculaire par rapport à la

(1) Voir *Comptes rendus*, **197**, 1933, p. 519.

température croît parallèlement à la complexité de la substance et est notamment à peu près proportionnelle au nombre N d'atomes dans la molécule (le tétrachlorure de carbone fait seul exception). On a approximativement $1/N(\partial S/\partial T)_p = 0{,}0093$, avec un écart moyen de $\pm 0{,}0008$ et un écart maximum de $\pm 0{,}002$, soit environ 20 pour 100, tandis que les valeurs de N et de $\partial S/\partial T$ varient dans la proportion de 1 à 3.

PIÉZOÉLECTRICITÉ. — *Sur le développement d'électricité par torsion dans les cristaux de quartz.* Note de MM. **Ny Tsi-Zé** et **Tsien Ling-Chao**, présentée par M. Ch. Fabry.

En dehors de la piézoélectricité découverte par les frères Curie, on a constaté le développement d'électricité par torsion sur un cylindre de quartz dont l'axe est parallèle à l'axe optique. Cette expérience a été faite par Röntgen [1] en 1889 et reprise en 1928 par Edgar-Pierre Tawil [2].

Röntgen aurait constaté, en soumettant un cylindre de quartz à une torsion, l'existence de deux plans perpendiculaires entre eux et divisant la surface latérale du cylindre de quartz en quatre zones chargées alternativement d'électricité positive et négative. Tawil a trouvé un résultat tout à fait différent. En exerçant une torsion, celui-ci constate également la production d'électricité sur l'enveloppe du cylindre. Mais cette surface est, d'après lui, uniformément chargée d'une électricité de même signe, tandis que la charge du signe opposé se produit sur les faces perpendiculaires à l'axe.

Nous nous sommes proposé d'élucider ce point et de formuler, si possible, les lois qui régissent ce phénomène en faisant une étude quantitative. Nous avons trouvé que la surface latérale tout entière du cylindre est bien recouverte d'une électricité de même signe, mais l'électrisation n'est pas uniforme du tout d'un bout à l'autre. En effet, en revêtant la surface latérale du cylindre de plusieurs bandes métalliques circulaires, isolées les unes aux autres, nous avons constaté la distribution suivante : sur la bande du milieu la charge est très faible, tandis que l'électricité sur les diverses autres bandes augmente progressivement à mesure qu'elles s'éloignent du milieu; les deux bandes extrêmes portant la majeure partie

---

(1) *Wiedemann's Annalen der Physik*, **39**, 1890, p. 16.

(2) *Comptes rendus*, **187**, 1928, p. 1042.

de l'électricité totale développée sur la surface latérale du cylindre. Les deux bases du cylindre sont recouvertes naturellement d'électricité de signe opposé à celui de la surface latérale.

Cette distribution inattendue d'électricité sur l'enveloppe nous a amenés à faire une certaine hypothèse sur le mécanisme de la production de l'électricité par torsion et à faire l'expérience suivante avec un cylindre creux :

Après avoir percé le cristal suivant son axe, nous avons revêtu de deux armatures la surface intérieure et extérieure du cylindre creux. Lorsqu'on exerce la torsion, l'armature extérieure est recouverte uniformément d'électricité et l'armature intérieure se charge d'électricité en quantité égale mais de signe opposé. La quantité d'électricité développée dans ce cas est beaucoup plus importante qu'avec un cylindre plein. Si nous inversons le sens dans la torsion, les charges sur les armatures extérieure et intérieure s'inversent. Les charges s'inversent également quand, supprimant la torsion, le quartz reprend sa position d'équilibre. La quantité d'électricité libérée est proportionnelle au moment du couple appliqué.

Pour une torsion de même sens, les signes de dégagement ne sont pas les mêmes pour un quartz dextrogyre ou lévogyre, comme Tawil l'a déjà annoncé. Chaque cristal dégage, sur son armature extérieure, de l'électricité positive quand on le tord dans le sens de sa rotation optique.

Un tel cylindre de quartz, constituant un véritable condensateur, a pu être facilement mis en oscillation dans un circuit électrique comme une lame piézoélectrique. Cette expérience montre implicitement l'existence du phénomène inverse, c'est-à-dire la rotation d'un condensateur cylindrique de quartz lorsqu'on met ses armatures en charge.

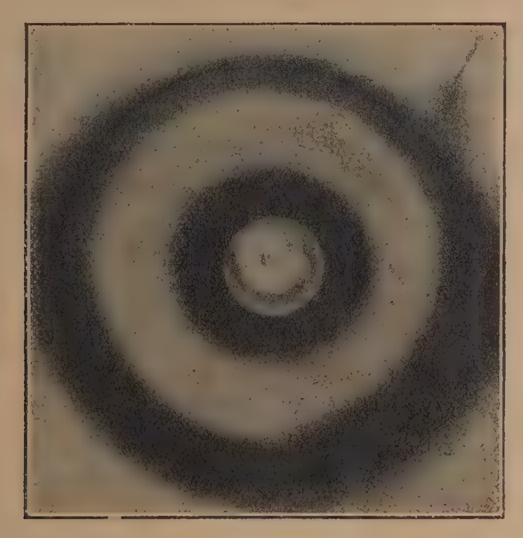
ÉLECTROCHIMIE. — *Sur quelques oxydations anodiques au sein de la gélatine*. Note (1) de Mlle **Suzanne Veil**, présentée par M. G. Urbain.

Une étude antérieure (2) a montré que dans le champ électrique, entre électrodes inattaquables, la gélatine évolue au cours du temps. Le milieu accuse des dénivellations consécutives à un échelonnement de la concentra-

(1) Séance du 9 avril 1934.
(2) *J. Phys. Rad.*, 4, 1933, p. 362.

tion en ions hydrogène, tandis que sa conductivité d'ensemble tend vers une valeur pratiquement nulle.

L'emploi d'une anode oxydable complique les processus, notamment lorsque le produit d'oxydation, constitué de particules colloïdales à polarité positive, se trouve sollicité vers la cathode. Les migrations, observées dans ces conditions pour un certain nombre de cas, ont fait l'objet des présentes expériences.



Anode circulaire du fer.
Arrêt du produit d'oxydation, en migration, au niveau de l'œdème cathodique.

L'anode oxydable était prise sous la forme d'une boucle circulaire de fil du métal intéressé, incorporée dans la couche de gélatine, la cathode étant, d'autre part, un fil de platine perpendiculaire au plan de la préparation en son centre. Les essais pratiqués avec ce dispositif ont révélé que la migration des produits d'oxydation à polarité positive est susceptible de ne pas se poursuivre jusqu'à la cathode même. Nous décrirons ici quelques expériences dans lesquelles, sous une différence de potentiel de quelques volts, un dépôt de matière a nettement signalé un arrêt des particules migratrices.

L'arrêt est aisément perceptible, par exemple, avec une anode de fer, constituée par une boucle de fil de clavecin. La préparation, reproduite en vraie grandeur sur la figure, a été obtenue sous une tension de 4 volts. La rouille, formée sur le fil, a diffusé en deçà et au delà de la boucle, en

même temps que, du fait de sa polarité positive, elle a migré sensiblement jusqu'au niveau de l'œdème cathodique, en un anneau large et épais.

Le phénomène d'arrêt de migration se produit encore, à des degrés divers, avec des anodes d'argent, de nickel, d'aluminium, de plomb, de cuivre, le dépôt du produit d'oxydation ayant lieu, soit au bord de l'œdème cathodique, soit en deçà. En particulier, avec une anode de cuivre, les deux états d'oxydabilité du métal sont l'un et l'autre décelables. Dans des circonstances expérimentales appropriées, l'anode se revêt d'un enrobage bleu clair, et le produit d'oxydation, parvenu au niveau de l'œdème cathodique, éprouve déjà un virage sensible, tandis qu'une légère coloration rouge peut encore envahir quelque peu l'œdème cathodique proprement dit.

Les perturbations subies, dans l'œdème cathodique, par les migrations envisagées sont interprétables en présumant que, dans cette région hautement réductrice, les produits d'oxydation se trouvent ramenés, dans une mesure plus ou moins large, à l'état métallique. La réaction chimique infligerait aux particules migratrices une inversion de polarité les contraignant à rebrousser chemin : en sorte que la situation finale de ces particules, à distance de la cathode, représenterait une position d'équilibre imposée par le jeu des actions antagonistes qui interviennent.

SPECTROSCOPIE. — *Nouveaux résultats sur la raie verte de l'aurore non polaire dans le ciel nocturne.* Note de M. HUBERT GARRIGUE, présentée par M. Ch. Fabry.

J'ai déjà publié [1] des essais préliminaires pour photographier à l'Observatoire du Pic du Midi la raie verte du ciel nocturne, dont la longueur d'onde est 5577,341 Å.

J'ai perfectionné mes premiers appareils en vue de photographier automatiquement des spectres successifs, les poses pour chacun d'eux pouvant durer de 15 à 60 minutes. Le spectrographe proprement dit est constitué par une fente rectiligne de 20^{cm} de long, sur 1 à 20^{mm} de large, fixée à l'extrémité d'un tube métallique de 2^{m} de long, à l'autre extrémité duquel se trouvent un prisme à vision directe et une combinaison assez heureuse de deux lentilles dont l'ouverture efficace est F:1,35. Devant la longue fente on peut disposer deux miroirs plans identiques éclairant chacun une

[1] La raie verte du ciel nocturne, *L'Astronomie*, avril 1933, p. 165.

moitié de la fente et permettant ainsi d'avoir simultanément le spectre de deux régions différentes du ciel. Les émulsions employées sont, soit des isochromes Agfa, soit des superlumichromes Lumière en pellicule, toujours développées dans un bain très actif soude-hydroquinone.

1° En février 1933, j'ai obtenu 50 spectres posés chacun 1 heure, pour une même région du ciel située à 10° au-dessus de l'horizon Nord. Tous contiennent la raie verte, même pendant la pleine lune et malgré la présence de cirrus dans la région du ciel visée. Un seul de ces spectres présente la raie verte à l'horizon Nord avec une intensité exceptionnelle [1].

2° Les 19 et 20 février 1933, en pleine tourmente de neige, j'ai obtenu deux spectres contenant encore la raie verte, en deux poses de 7 et 9 heures respectivement, la région visée étant l'horizon Ouest. Pour éviter le dépôt de givre, les appareils étaient énergiquement ventilés au moyen de turbines électriques et chauffés éleetriquement.

3° Sur plusieurs clichés, j'ai enregistré simultanément, soit les spectres à 10° au-dessus de l'horizon Nord et au zénith, soit les spectres à 10° au-dessus de l'horizon Sud.

Quatre de ces clichés ont été analysés au microphotomètre enregistreur.

a. Comparaison de l'intensité de la raie verte à l'horizon Nord I_n *avec l'intensité au zénith* I_z. — Une pose de 6 heures du 22 au 23 février 1933 a donné $I_n/I_z = 2,0$.

Une pose de 5 heures du 28 au 29 août 1933 a donné $I_n/I_z = 2,4$, la première observation étant meilleure que la seconde.

b. Comparaison de l'intensité de la raie verte à l'horizon Nord I_n *avec l'intensité à l'horizon Sud* I_s. — Du 20 au 21 décembre 1933 j'ai pris un cliché contenant 9 spectres posés chacun 1 heure. Pour chacun de ces spectres, je donne, dans le tableau suivant, l'intensité de la raie au Nord et au Sud, exprimée en unités arbitraires :

Heures.	Région Nord : I_n.	Région Sud : I_s.	Rapport d'intensité : I_n/I_s.
19-20	225	155	1,4
20-21	170	135	1,2
21-22	130	115	1.1
22-23	155	140	1,1
23-00	225	150	1,5
00-01	215	195	1,1
01-02	220	180	1,2
02-03	205	175	1,2
03-04	200	170	1,2

(1) *Loc. cit.*, p. 168-169, cliché n° 1.

La variation d'intensité au cours de la nuit pour les régions Nord et Sud présente un maximum vers 1^h, déjà mis en évidence pour la région zénithale par Mc. Lennan et ses collaborateurs. Les variations d'intensité pour ces deux régions sont parallèles, l'intensité au Sud étant toujours inférieure à l'intensité au Nord. Le rapport moyen des intensités au Nord et au Sud est $I_n/I_s = 1,24$.

Un cliché Nord-Sud (toujours à 10° au-dessus de l'horizon), avec une pose de 7 heures, du 21 au 22 décembre 1933, a donné le rapport $I_n/I_s = 1,19$ en bon accord avec le rapport précédent.

En résumé, le rapport entre l'intensité de la raie verte à l'horizon et l'intensité de cette raie au zénith reste voisin de 2,0. Ce n'est qu'exceptionnellement que la raie verte peut devenir très intense à l'horizon Nord. Pour pouvoir déduire de ces résultats l'altitude de la couche émettrice, il faudrait supposer la répartition de celle-ci uniforme, ce qui n'est pas tout à fait légitime, puisque l'intensité de la raie à l'horizon Sud n'est pas la même que l'intensité à l'horizon Nord. Cependant elle n'en diffère que de 2 dixièmes. Si l'on compare les résultats obtenus par Cabannes et Dufay [1] pour le groupe de raies bleues 4420 Å, ($I_n/I_z = 1,5$) à ceux que j'obtiens pour la raie verte 5577 Å, ($I_n/I_z = 2,0$) il semble que la couche émettrice de la raie verte est à plus basse altitude que celles des raies bleues 4420 Å. Mais l'absorption atmosphérique intervient d'une manière trop complexe pour qu'ou puisse arriver actuellement à une conclusion certaine.

PHYSIQUE. — *Sur le pouvoir rotatoire paramagnétique et la loi d'aimantation de la tysonite, dans la direction de l'axe optique, aux très basses températures.* Note de MM. **Jean Becquerel**, **W. J. de Haas** et **J. Van den Handel**, présentée par M. A. Cotton.

Les recherches poursuivies depuis 1906 par l'un de nous ont conduit à établir [2] que les phénomènes magnétiques et magnétooptiques dans les cristaux sont dominés par l'influence du champ électrique interne, qui décompose les niveaux d'énergie qu'on trouverait dans les ions libres. Quand le niveau fondamental résultant de cette décomposition est doublement

---

(1) *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 306.

(2) Rita Brunetti, *Rend. Accad. d. Lincei*, 6e série, 7, 1, 1928, p. 238; 9, 1, 1929, p. 754; Jean Becquerel, *Journal de Physique*, 6e série, 10, 1929, p. 313.

dégénéré, la loi d'aimantation la plus simple qu'on puisse obtenir aux très basses températures, et la loi de la rotation paramagnétique, doivent être en forme de tangente hyperbolique.

Une telle loi a été indiquée par deux d'entre nous ([1]) comme représentant la rotation dans la tysonite, dans la direction de l'axe, aux températures de l'hélium liquide. Nous avons montré aussi que, dans ce cristal, la presque totalité de l'effet doit être attribuée au cérium, les petites quantités de néodyme et de praséodyme n'intervenant pas d'une façon appréciable. Mais, dans l'interprétation admise, nous avions pris la variable de Langevin ($\mu H/kT$) pour argument de la tangente hyperbolique, et une grave difficulté s'est présentée : pour avoir un accord suffisant avec les mesures, il a fallu admettre que, pour une longueur d'onde donnée, la valeur de saturation dépend de la température.

Dans ces premières expériences, la température avait été maintenue bien constante dans chaque série de mesures, mais les valeurs des diverses températures n'étaient pas repérées avec précision. Les nouvelles mesures nous ont montré que la loi initialement proposée ne constitue qu'une approximation : d'une part il y a un faible champ moléculaire, d'autre part la valeur de saturation ne dépend que de la longueur d'onde.

Nos expériences portent sur 13 températures (6 de l'hélium, 4 de l'hydrogène, 2 de l'azote et la température du laboratoire).

La détermination des tangentes à l'origine des courbes qui représentent, à température donnée T, la rotation ρ en fonction du champ H, montre qu'entre 1°,32 K. et 20°,4 K. la constante de Verdet ($V = \rho/H$ pour H petit) obéit très exactement à la formule

$$V = \frac{C}{T + \Theta} + B. \qquad (1)$$

Pour la radiation verte du mercure, les constantes, rapportées à l'épaisseur de 1mm, ont les valeurs suivantes (rotation de sens négatif) :

$$C = -0,1421, \qquad B = 0,0004514, \qquad \theta = 0°,2942.$$

La constante de Verdet est ici l'analogue de la susceptibilité : nous trouvons donc la loi de Weiss-Cabrera. Or l'existence d'un point de Curie ($-\theta$) a été rattachée par M. P. Weiss à un champ moléculaire, et, d'après la théorie proposée par M. Heisenberg, un tel champ doit figurer, dans l'argument de

([1]) JEAN BECQUEREL et W. J. DE HAAS, *J. de Physique*, 6e série, **10**, 1929, p. 283.

la tangente hyperbolique, sous la forme d'une série contenant des termes en θ/T, $(\theta/T)^2$, ... dont les coefficients dépendent de la fraction de saturation. Enfin une théorie de M. H.-A. Kramers ([1]) montre qu'il doit exister un terme indépendant de T : dans l'expression de V, ce terme donne la constante B (qui englobe la rotation diamagnétique et une rotation paramagnétique indépendante de T). Il convient donc d'essayer la loi ([2])

$$\rho = A\,\mathrm{th}\left(\frac{\mu H}{kT} - \frac{\theta}{T}\,\frac{\rho - BH}{A}\right) + BH, \tag{2}$$

si toutefois il est légitime de ne conserver que le terme en θ/T. Cette formule se réduit bien à l'expression (1) pour H très petit.

Nous avons obtenu

$$\mu = 1{,}2883\,\mu_B, \qquad A = 1648^\circ{,}0 \ (\mu_B \text{ magnéton de Bohr}).$$

Les écarts entre les rotations mesurées et les valeurs de ρ calculées ne dépassent que très rarement ± 5 pour 1000 et sont généralement bien moindres; ils n'ont rien de systématique.

A 77°,32 K. l'écart entre la rotation mesurée et la valeur calculée par (2) est petit (1,9 pour 100), ce qui montre que le second niveau ne joue encore qu'un faible rôle. Mais à 292° K. l'écart est grand.

Ces résultats suggèrent plusieurs remarques :

1° La loi de Weiss-Cabrera a ici une signification simple, parce qu'aux très basses températures il n'intervient qu'un niveau d'énergie.

2° La constante θ étant positive, on peut dire que le cristal est « antiferromagnétique » dans la direction de l'axe optique.

3° La valeur trouvée pour μ est précisément celle que M. Kramers a déduite des mesures de MM. W. J. de Haas et C. J. Gorter, sur la susceptibilité du fluorure de cérium aux températures de l'hydrogène liquide. M. Kramers avait indiqué comme valeur approximative $9/7\,\mu_B$ qui ne diffère que de 2 pour 1000 de la valeur que nous obtenons. Ce résultat (tout en confirmant que le tysonite [(Ce, La, Nd + Pr)F_3] doit son énorme pouvoir rotatoire presque uniquement au Ce), montre que le moment magnétique

---

([1]) H.-A. Kramers, *Proc. Amsterdam*, 34, 1932, p. 10; 36, 1933, p. 1.

([2]) En principe, H est le champ extérieur corrigé du faible champ dû aux interactions magnétiques entre les ions. La correction serait illusoire dans BH, et dans l'argument de la tangente hyperbolique, si l'on prend pour H la valeur du champ extérieur, θ englobe l'effet du champ moléculaire et celui des interactions magnétiques.

qui détermine la rotation paramagnétique est bien le même que celui qu'on trouve par la mesure de la susceptibilité. Ce fait est important, car il contredit l'opinion que « le système électronique qui est à la base des propriétés paramagnétiques des sels n'est pas tout à fait identique à celui qui intervient dans la rotation paramagnétique (¹) ».

PHOSPHORESCENCE. — *Action de l'effluve électrique sur la phosphorescence de certains sulfures alcalinoterreux.* Note de M. **René Coustal**, présentée par M. Jean Perrin.

Je me suis servi d'une machine statique de Wommelsdorf donnant une tension de 200 000 volts, et pouvant débiter jusqu'à 3 milliampères.

Les deux pôles de la machine étaient reliés, par des câbles à fort isolement, à deux plateaux de bois isolés. Le bois se comporte comme un semi-conducteur et permet d'obtenir le passage de l'effluve sans risque de décharge disruptive.

Sur l'un ou l'autre de ces plateaux de bois, on place un écran de carton enduit d'un sulfure phosphorescent. On provoque l'effluve entre l'écran et le sol, soit par l'intermédiaire d'un corps métallique quelconque, tenu à la main, soit simplement en effleurant d'un doigt la surface de l'écran (la surface phosphorescente tournée vers la main).

Dans ces conditions, avec certains sulfures, on observe les phénomènes suivants :

(L'écran, préalablement rendu lumineux par exposition à la lumière d'une lampe électrique, étant placé sur le plateau relié au pôle positif.)

L'effluve provoque immédiatement une extinction partielle de la phosphorescence; cette extinction n'est pas définitive, et si l'on arrête l'effluve, la luminosité du point touché reparaît progressivement. Si l'effluve est prolongé durant un temps assez long, l'extinction est plus durable, mais on peut cependant faire reparaître la phosphorescence en changeant l'écran de plateau et en le soumettant un instant à l'effluve de polarité contraire.

Si l'on fait les mêmes expériences, l'écran étant placé initialement sur le plateau relié au pôle négatif, on observe les mêmes apparences, mais avec une intensité beaucoup moindre.

Si l'illumination du sulfure a été obtenue par exposition à la lumière

(¹) *Rapport au VIᵉ Conseil de Physique Solvay*, 1930, p. 42.

d'une lampe à mercure, on observe, en outre des prénomènes précédents, que l'extinction de la phosphorescence est précédée d'une très brève, mais très vive surillumination.

Si l'écran est placé sur un des plateaux, complètement privé de luminosité par un repos prolongé dans l'obscurité, l'effluve provoque toujours, quel que soit sa polarité, une très légère phosphorescence, due probablement à la lumière violette et ultraviolette de l'effluve. Cette phosphorescence est d'ailleurs très peu persistante.

Les phénomènes d'extinction ne sont pas dus à un rayonnement infrarouge, car ce sont précisément les sulfures les plus sensibles à l'action extinctrice de l'infrarouge qui se prêtent le moins bien à ces expériences. En particulier, les sulfures sans phosphorogène obtenus par la méthode de l'explosion ne conviennent pas du tout.

Les phénomènes les plus nets ont été obtenus avec un sulfure de zinc à phosphorogène cuivre, obtenu par calcination au four du sulfure purifié par cristallisations successives puis mêlé à un fondant alcalin.

Tous les sulfures de zinc à phosphorogène cuivre ne conviennent d'ailleurs pas. Un sulfure de zinc à phosphorogène manganèse a donné de bons résultats; des sulfures de calcium, des sulfures de magnésium et des sulfures de strontium ont été très médiocres.

Je ne puis pas encore expliquer le mécanisme de ces phénomènes.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur le rayonnement complexe excité dans les corps légers par les particules α.* Note de M. **P. Savel**, présentée par M. Jean Perrin.

La méthode, décrite pour l'étude des rayonnements excités par les particules α dans le fluor et l'aluminium ([1]), a été utilisée pour préciser certains renseignements déjà connus relatifs au lithium, sodium et magnésium ([2]); elle nous a permis d'autre part de déceler un rayonnement γ excité dans l'azote.

Les principaux résultats obtenus sont indiqués dans le tableau ci-après :

([1]) *Comptes rendus*, **196**, 1933, p. 1482, et **198**, 1934, p. 368.

([2]) I. Curie et F. Joliot, *J. de Physique et le Radium*, **4**, 1933, p. 21 et 278.

Éléments.	μ/ρ_{Pb}.	$h\nu \times 10^{-6}$ eV.	$W_\alpha^\gamma \times 10^{-6}$ eV.	x_{cm}.	$W_n \times 10^{-6}$ eV.	$W_\alpha^n \times 10^{-6}$ eV.
Li..	0,17	0,5	2,8	0,54	0,9	~ 5
N...	0,056	1,3 à 1,5	–	–	–	–
Na..	0,048	1,7 à 1,8	3,7 à 4	1,70	2	4,7 à 5
Mg..	0,17	0,5	4,3 à 4,5	1,25	1,5	4,3 à 4,5

μ/ρ_{Pb} étant le coefficient d'absorption massique dans le plomb, $h\nu$ l'énergie quantique du rayonnement γ; W_α^γ et W_α^n l'énergie minimum nécessaire à la particule α incidente pour provoquer respectivement l'émission des photons et des neutrons; x_{cm} est l'épaisseur de plomb nécessaire pour réduire de moitié l'intensité du courant d'ionisation dû aux neutrons, enfin W_n est l'énergie des neutrons.

Remarques. — *a*. Par suite de l'oxydation rapide du lithium et du sodium métalliques il est difficile de préciser les valeurs minima W_α^γ et W_α^n. Cependant, malgré la faible intensité de l'effet produit, les résultats obtenus avec NaOH et LiOH sont peu différents.

b. L'azote a été utilisée sous forme de gaz. La source de rayons $\alpha(P_0)$ est fixée à l'intérieur d'un petit appareil en laiton pouvant contenir des gaz sous quelques kg/cm² de pression. L'effet observé en faisant varier la nature du gaz (CO^2 et N^2 sous 5 kg/cm² de pression) est très faible, et, il est nécessaire de faire un très grand nombre de mesures croisées, pour pouvoir donner un coefficient d'absorption du rayonnement γ excité dans l'azote.

Aucun effet dû aux neutrons n'a pu être mis en évidence.

c. L'énergie quantique des rayonnements γ est déterminée en se servant de la courbe empirique obtenue en extrapolant la loi de Jaeger [1] reliant u/ρ et la longueur d'onde λ et en utilisant les valeurs bien connues du RaC et du ThC″. Des mesures faites avec un étalon de Ra filtré par 1cm de Pb, et placé dans des conditions géométriques analogues à celles utilisées dans nos expériences, donnent un coefficient d'absorption dans le plomb très voisin de celui connu, et justifient ainsi l'emploi de cette courbe.

d. L'énergie des neutrons est déduite d'une courbe empirique construite d'après les valeurs connues pour les neutrons de certains éléments Li, B, Be (protons projetés et atomes de recul) et leur pouvoir de pénétration dans le plomb. Toutefois les nombres indiqués n'ont que la valeur d'un ordre de grandeur.

---

(1) *Zeits. f. Phys.*, 69, 1931, p. 565.

Discussion des résultats. — 1° *Origine des neutrons : Lithium.* — Si l'on tient compte de la masse du neutron actuellement admise par I. Curie et F. Joliot (1.0102), et si l'on suppose connue très exactement la masse de Li^7, le bilan énergétique de la réaction nucléaire

$$^7_3Li + ^4_2He + W_\alpha = ^{10}_{11}B = ^1_0N + W_\beta + W_n$$

indique que l'émission des neutrons de 900000 eV d'énergie n'est possible qu'à la condition de diminuer la masse actuelle de B^{10} de 0,0034 unité (1).

Magnésium et sodium. — Comme pour l'Al l'origine probable des neutrons de Mg est celle suggérée par les découvertes d'un nouveau type de radioactivité (2); et, bien que l'on n'ait pas mis en évidence des électrons positifs émis par Na, on peut penser que le processus d'émission des neutrons est encore le même.

D'après cette hypothèse on doit s'attendre à ce que l'émission, par un même élément, des neutrons et des électrons positifs, commence pour la même énergie minimum des particules α incidentes. Un excellent accord a été obtenu avec l'Al et le Mg.

2° *Origine des photons.* — Les expériences de désintégration artificielle des éléments légers avec expulsion de protons font prévoir que l'émission de chaque paire de groupes de protons doit être accompagnée d'une radiation γ d'énergie quantique bien définie; de même, dans le cas d'une désintégration avec émission de groupes de neutrons on devrait trouver une radiation électromagnétique.

Les résultats relatifs à la désintégration de Na (3) et Mg (4) sont moins précis et moins nombreux que ceux relatifs au F et à l'Al.

On n'a pas pu déceler de protons de désintégration du lithium, d'autre part l'émission des photons commence avant celle des neutrons. Enfin dans le cas de l'azote on connaît seulement deux groupes de protons (5) émis sans excitation du noyau et par conséquent non accompagnés de radiation γ.

A la suite de ces considérations on peut émettre les hypothèses suivantes :

1° Dans les cas de Li et N on peut penser qu'il y a excitation du noyau

---

(1) F. Joliot, *Congrès Solvay* (1933), et en cours de publication.
(2) I. Curie et F. Joliot, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 254.
(3) König, *Naturwiss.*, 22, 1934, p. 150.
(4) Klarmann, *Zeits. f. Phys.*, 87, 1934, p. 411.
(5) Pollard, *Proc. Roy. Soc.*, 14, 1933, p. 375.

sans capture de la particule α et sans transmutation. Le noyau excité reviendrait à l'état normal avec émission d'une radiation γ.

2° Dans le cas de NaMg, F et Al on peut penser que deux phénomènes se superposent. Un rayonnement γ serait émis lors de l'excitation du noyau sans capture de la particule α comme précédemment, puis, lorsque l'énergie de la particule α serait suffisante pour provoquer la transmutation du noyau avec émission de protons ou de neutrons, un rayonnement de même nature se superposerait au premier.

EFFET RAMAN. — *L'effet Raman du radical oxhydrile.* Note de M. **Louis Médard**, présentée par M. Fabry.

Les seuls corps chez lesquels on ait pu jusqu'à présent observer la vibration interne du groupe OH par effet Raman sont H^2O, NO^3H et CH^3OH. Avec ces trois corps, la liaison O — H se manifeste dans le spectre de diffusion par de larges bandes s'étendant sur plusieurs centaines d'ondes par centimètre, vers 3000-3600 cm^{-1}. En ce qui concerne l'eau, la question a été reprise récemment par Cabannes et de Riols [1]; pour l'acide nitrique, la bande OH a été observée en premier lieu par Dadieu et Kohlrausch [2]; en collaboration avec Mlle Petitpas [3], nous avons décrit son aspect et les modifications qu'elle subit dans les solutions de NO^3NH^4 ou de NO^3K dans l'acide nitrique. Quant à l'alcool méthylique, parmi les auteurs [4] qui ont étudié son spectre Raman, seuls Venkateswaran-Karl et Dadieu-Kohlrausch font mention d'une bande, les premiers vers 3330 cm^{-1}, les seconds vers 3420 cm^{-1}.

Nous nous sommes proposé de retrouver la bande OH du méthanol, et de rechercher si d'autres corps hydroxylés donnent dans la même région une bande Raman. L'effet cherché devant être *a priori* assez faible, il est nécessaire d'opérer sur des substances bien purifiées, débarrassées autant que possible de fluorescence, et d'éviter sur un même spectre les excitations

---

(1) *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 30.

(2) *Naturwissenschaften*, **19**, 1931, p. 690.

(3) *Comptes rendus*, **197**, 1933, p. 1221; **198**, 1934, p. 88.

(4) Daure, *Ann. de Physique*, 10e série, **12**, 1929, p. 375; Venkateswaran et Karl, *Z. Phys. Chemie*, **1**, 1928, p. 466; Ganesan et Venkateswaran, *Ind. J. of Physics*, **4**, 1929, p. 196; Dadieu et Kohlrausch, *Monats. für Chemie* **55**, 1930, p. 379; Wood et Collins, *Physical Rev.*, **42**, 1932, p. 386.

multiples pouvant superposer des raies, parfois très intenses, à la bande cherchée; à cet effet la lumière de l'arc à mercure était filtrée soit au moyen d'un verre au nickel pour isoler λ 3650 Å, soit au moyen d'une solution de $CoCl^2$ pour isoler λ 4046 Å. Ces spectres ont été pris sur plaques Fulgur, les poses variant de 10 à 30 heures. Pour situer de façon aussi précise que possible les maxima des bandes, les clichés ont été étudiés au microphotomètre Chalonge et Lambert; l'erreur possible sur la détermination des fréquences de ces maxima est de l'ordre de 10 cm^{-1}. Voici les résultats obtenus :

Acide sulfurique. — L'acide à 100 de SO^4H^2 pour 100, purifié par la méthode que nous avons déjà indiquée [1] montre une bande d'intensité faible, symétrique, dont le maximum est à 3025 cm^{-1} environ.

Acide orthophosphorique. — L'acide à 100 pour 100 de PO^4H^3 a été obtenu en ajoutant de l'anhydride phosphorique à de l'acide phosphorique à 60° Baumé, et purifiant le tout par chauffage avec un peu de MnO^4K, comme pour l'acide précédent. Il montre une bande OH assez intense, non symétrique, allant de 2700 à 3700 cm^{-1}, avec maximum vers 3360 cm^{-1}.

Acide nitrique. — Sa bande Raman OH présente une dissymétrie notable et s'étend de 2800 à 3600 cm^{-1}, avec maximum vers 3385 cm^{-1}.

Alcool méthylique. — Son spectre montre une bande intense, s'étendant de 3200 à 3600 cm^{-1}, avec maximum vers 3430 cm^{-1}.

Alcool éthylique. — Nous trouvons dans son spectre de diffusion une bande, bien plus faible que celle de CH^3OH, avec maximum vers 3400 cm^{-1}.

Alcool propylique normal. — La bande cherchée se trouve bien dans son spectre; elle est peu intense, mais très nette, avec maximum vers 3395 cm^{-1}.

Alcool isopropylique. — La bande OH de cet alcool est beaucoup moins nette sur nos clichés que celle de l'alcool précédent. Son maximum paraît voisin de 3400 cm^{-1}.

Alcool butylique normal. — Pour ce corps, la bande OH assez faible, mais perceptible, paraît s'étendre sur le même intervalle que celle de l'alcool propylique normal.

Alcool butylique tertiaire. — Dans le spectre de ce corps, la bande OH est d'intensité comparable à celle de l'alcool méthylique; la bande, large de 500 cm^{-1}, a son maximum vers 3440 cm^{-1}.

Nous avons étudié, dans les mêmes conditions expérimentales, le glycol, la glycérine et les acides formique et acétique; malheureusement pour ces quatre corps, malgré les diverses purifications tentées, il n'a pas été possible d'obtenir de spectre ne présentant pas de fond continu intense, ce qui empêche d'observer si une bande Raman est ou n'est pas présente.

En résumé, on observe vers 3000-3600 cm^{-1} une bande Raman plus ou moins intense, avec les liquides suivants : H^2O, PO^4H^3, SO^4H^2, NO^3H,

---

(1) *Comptes rendus*, **197**, 1933, p. 582.

CH^3OH, C^2H^5OH, $n.C^3H^7OH$, $i.C^3H^7OH$, $n.C^4H^9OH$, $(CH^3)^3COH$.

L'émission par effet Raman d'une très large bande vers 3400 cm^{-1} n'est donc pas un fait particulier à l'eau, mais paraît bien être un phénomène général chez les liquides dont les molécules renferment un groupe OH. Le problème se pose d'expliquer pourquoi les vibrations de la liaison O — H forment une suite continue très étendue de fréquences, tandis que les liaisons N — H ou S — H donnent naissance à des raies Raman relativement étroites.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Sur une propriété nouvelle des substances possédant le nombre structural* 56. Note de M. **H. Spindler**, présentée par M. Jean Perrin.

J'ai cherché à obtenir la fusion des composés suivants : sulfure de zinc, séléniure de zinc et sulfure de cadmium. Étant donné que ces substances se subliment avant d'entrer en fusion à la pression atmosphérique, j'ai utilisé un four permettant de soumettre la substance à une température d'environ 2000° sous une pression d'azote de 200^{kg}.

La substance se trouve dans des creusets de Tammann d'une longueur de 200^{mm} et d'un diamètre intérieur de 28^{mm}, sous forme d'une poudre tassée en colonne après avoir été desséchée.

Malgré des essais répétés il m'a été impossible d'obtenir la fusion du séléniure de zinc et du sulfure de cadmium dans ce dispositif, tandis que dans tous les essais de fusion du sulfure de zinc j'ai retrouvé cette substance très convenablement fondue à l'intérieur du creuset Tammann. Le sulfure de cadmium ainsi que le séléniure de zinc, par contre, après l'essai et le démontage de l'appareil, se retrouvent en dehors du creuset tapissant les parois intérieures du four, seule une petite couche au fond du creuset étant entrée en fusion.

Des essais effectués dans un creuset identique à l'air libre avec le bioxyde d'étain SnO^2 ne se sublimant pas ont montré un phénomène analogue à celui présenté par le sulfure de cadmium et le séléniure de zinc. Pendant la chauffe, brusquement la poudre contenue dans le creuset se volatilise en laissant ce dernier presque totalement vide.

Pour expliquer ce phénomène, qui ne peut être attribué ni à une réaction chimique, ni à une vaporisation, j'ai examiné les nombres structuraux de ces composés [1].

---

[1] *Comptes rendus*, **197**, 1933, p. 982.

J'ai ainsi pour

Séléniure de zinc..................	Zn/26 + Se/30	= ZnSe/56
Sulfure de cadmium.............	Cd/42 + S/14	= CdS/56
Bioxyde d'étain..................	Sn/44 + O/6 + O/6	= SnO^2/56

et pour le sulfure de zinc : Zn/26 + S/14 = ZnS/40.

Le sulfure de zinc qui fond sans difficulté possède le nombre structural 40, tandis que les autres trois corps examinés qui manifestent le phénomène décrit ont des nombres structuraux 56.

Les corps de nombre structural 56 à la fois multiple de huit et nombre tétraédrique (¹) doivent pouvoir exister sous deux formes cristallines distinctes, pouvant passer de l'une dans l'autre sous l'influence d'agents physiques divers (lumière dans le cas du Cu^2O/56, CuBr/56, MoO^3/56), température dans mes essais avec ZnSe, CdS, SnO^2.

A une température que je n'ai pas pu déterminer, il doit exister un point de transformation, dans lequel s'opère un changement de structure accompagné d'une charge statique suffisante pour repousser entre elles les particules de la substance pulvérulente tassées dans le creuset.

La forme allongée du creuset de Tammann semble particulièrement apte à mettre ce phénomène en évidence.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la thermochimie des solutions aqueuses des sulfates de zinc, d'aluminium et de manganèse.* Note de M. **J. Perreu.**

J'ai déterminé, à 17°, les chaleurs de dissolution et de dilution relatives aux sulfates, de zinc ($SO^4Zn, 7H^2O$), d'aluminium [$(SO^4)^3Al^2, 18H^2O$], et de manganèse ($SO^4Mn, 5H^2O$). Ces mesures ont été effectuées à l'aide du calorimètre de Berthelot, suivant une technique exposée dans de précédentes Notes (²).

Voici la signification des notations employées :

p est la concentration des solutions, en grammes d'hydrate, pour 100g d'eau libre;
c est la concentration moléculaire en sel, ou le nombre de molgs (³) de sel, par molg d'eau totale (C pour la saturation);

(¹) *Loc. cit.*
(²) *Comptes rendus*, **189**, 1929, p. 167, 285 et 462.
(³) Lire molg : molécule-gramme.

$h = 1/c$ est le nombre de molgs d'eau totale par molg de sel; s est le nombre de molgs d'eau liée par molg d'hydrate;

q_c est la chaleur différentielle de dissolution de l'hydrate pour la concentration c;

q_0 et q_C sont respectivement la chaleur initiale et la chaleur limite de dissolution);

L_c est la chaleur intégrale de dilution de la masse de solution de concentration c, renfermant 1 molg d'hydrate;

$\mathcal{L}_c^{c'}$ est la chaleur intermédiaire de dilution de cette même masse de solution, de la concentration c à une concentration c', voisine de zéro qui représente la concentration obtenue dans la mesure de q_0;

a_c est la chaleur d'addition de la solution de concentration c, dégagée en ajoutant à un très grand excès de cette solution le nombre de molgs d'eau libre, $h - s = (1 - sc)/c$, correspondant à la molg d'hydrate;

1° *Sulfate de zinc* SO^4Zn, 7 aq. — J'ai obtenu q_0, en dissolvant la molg d'hydrate dans 532 molgs d'eau. $c' = 0,00185$; $h' = 539$.

p.	c.	h.	q_c.	$\mathcal{L}_c^{0,00185}$.
0..............	0	∞	$q_0 = -4,05$ cal	—
10..............	0,006	166,67	$-4,22$	0,02 cal
25..............	0,0141	70,20	$-4,47$	0,05
50..............	0,0257	38,93	$-4,75$	0,10
75..............	0,0353	28,29	$-4,98$	0,18
100..............	0,0435	22,97	$-5,21$	0,27
120..............	0,0492	20,31	$-5,31$	0,38
130..............	0,0518	19,28	$-5,38$	0,44
140..............	0,0543	18,41	$-5,42$	0,50
150..............	0,0566	17,64	$-5,47$	0,56
156 (sat.).........	C = 0,0580	17,24	$q_C = -5,50$ (extrap.)	0,60
160 (sursat.)......	0,0591	16,91	—	0,62

a_C mes., $0^{cal},86$; calc., $0^{cal},87$, q_C extrap., $-5^{cal},50$; calc., $-5^{cal},51$,

$$a_C = c(1 - sc)\frac{dL_c}{dc} = -(h - s)\frac{dL_c}{dh}, \qquad q_C = q_0 - \mathcal{L}_C^{c'} - a_C.$$

La chaleur intermédiaire de cristallisation, $\mathcal{K}_{C_2}^{C_1}$, à 17°,5, de la molécule-gramme d'hydrate, dans une solution légèrement sursaturée, est $5^{cal},43$. Ce résultat, qui diffère très peu de la chaleur différentielle, k_C, de cristallisation, pour la saturation, est sensiblement égal à $-q_C$. On a $\mathcal{K}_{C_1}^{C_2}$ très peu différent de $-q_C$.

2° *Sulfate d'aluminium* $(SO^4)^3 Al^2$, 18 aq. — Dans la mesure de q_0, j'ai dissous la molg d'hydrate dans 2467 molgs d'eau. $c' = 0,0004$; $h' = 2485$.

p.	c.	h.	q_c.	$\mathcal{L}_c^{0,0004}$.
			cal	
0	0	∞	$q_0 = 8,32$	—
				cal
5	0,00132	758	7,65	0,75
10	0,00258	388	6,80	0,95
20	0,00492	203	5,63	1,32
40	0,00905	110,5	3,15	2,07
60	0,0125	79,667	1,52	2,73
75	0,0148	67,33	0,60	3,31
90	0,0169	59,11	0,08	3,89
93	0,0173	57,78	0,00	4,01
100	0,0182	55	−0,16	4,32
104 (sat.)	$C = 0,01866$	53,58	$q_C = -0,22$ (extrap.)	4,49
107 (sursat.)	0,0190	52,58	—	4,60

a_C mes., $4^{cal},03$; calc., $4^{cal},05$; q_C extrap., $-0^{cal},22$; calc., $-0^{cal},21$;

Il y a donc à 17° un point mort pour $c = 0,0173$.

3° *Sulfate manganeux* SO^4Mn, 5 aq. — q_0 a été déterminée en dissolvant la molg d'hydrate dans 334,7 molg d'eau. $c' = 0,00294$; $h' = 339,7$.

p.	c.	h.	q_c.	$\mathcal{L}_c^{0,00294}$.
			cal	
0	0	∞	$q_0 = +0,07$	—
				cal
10	0,0072	138,85	−0,20	0,09
20	0,0139	71,925	−0,41	0,17
25	0,0171	58,54	−0,60	0,23
50	0,0315	31,77	−1,10	0,37
75	0,0437	22,85	−1,58	0,61
100	0,0549	18,385	−1,97	0,88
125	0,0637	15,71	−2,31	1,14
140	0,0687	14,56	−2,46	1,26
150	0,0718	13,92	−2,54	1,35
155,5 (sat.)	$C = 0,0734$	13,61	$q_C = -2,59$ (extrap.)	1,39

a_C mes., $1^{cal},31$; calc., $1^{cal},33$., q_C extrap., $-2^{cal},59$; calc., $-2^{cal},63$.

Il y a à 17° un point mort pour $c = 0,0022$. J'ai en outre déterminé les chaleurs de dissolution limites, q_{1C} et q_{2C}, du pentahydrate et de l'heptahydrate, à 9° C. (point de transition). A cette température, la concentration de la solution saturée est : $C = 0,0705$; $h = 14,168$. J'ai trouvé, à 9° :

Pentahydrate : q_0, $-0^{cal},26$; $\mathcal{L}_c^{0,00294}$, $1^{cal},13$; a_C, $1^{cal},11$, $q_{1C} = -2^{cal},50$,
Heptahydrate : q_0, $-3^{cal},47$; $\mathcal{L}_c^{0,00294}$, $+1^{cal},12$; a_C, $0^{cal},88$, $q_{2C} = -5^{cal},47$.

Ces deux résultats permettent de vérifier le corollaire de la loi de solubilité relatif à ce point anguleux.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la cristallisation des corps vitreux.* Note de M. **Paul Mondain-Monval**, présentée par M. Henry Le Chatelier.

Nous avons montré que le soufre et le sélénium vitreux présentent, comme les verres, à une température déterminée θ, un changement brusque de leurs propriétés physiques [1]; à — 29° C. pour le soufre et à + 32° C. pour le sélénium.

En poursuivant ces recherches, nous avons constaté que la cristallisation de ces substances vitreuses, leur *dévitrification*, ne débute que lorsque leur température dépasse θ.

Un échantillon de sélénium vitreux est placé dans un thermostat réglé à + 35°. Au bout d'une heure, l'aspect du métalloïde s'est sensiblement modifié, la surface de l'échantillon présentant une sorte de dépoli, indice d'un début de cristallisation. Ce changement d'aspect est d'autant plus rapide que la température du thermostat est plus élevée. En revanche, du sélénium vitreux maintenu pendant cinq jours à + 27°, donc à une température inférieure à *θ*, n'a présenté aucune trace de cristallisation.

Des expériences analogues ont été effectuées parallèlement sur divers échantillons de soufre mou fraîchement trempé. Cette substance, abandonnée au-dessous de — 30° C. pendant 24 heures, est demeurée parfaitement amorphe, comme il a été constaté au microscope polarisant. Au contraire, maintenue pendant six heures à — 21°, elle a montré une biréfringence sensible, indice d'un début de cristallisation.

Nous avons précisé ces données qualitatives par des mesures de vitesses de cristallisation.

La cristallisation est accompagnée d'une diminution de volume spécifique et peut être suivie par dilatométrie. Les mesures, dont le détail sera exposé ailleurs, ont donné pour ces vitesses les résultats suivants, exprimés en unités arbitraires (déplacements, en millimètres par minute, d'un ménisque de dilatomètre pour le sélénium et d'un curseur de balance pour le soufre).

Sélénium.

t° C.......	+29	+33,2	+35	40,1	45,6	51,1	55,4	60,3	70,0
V mm./min.	0	0	0,023	0,126	0,354	0,600	1,14	1,67	6,50

Soufre.

t° C.......	—33	—21	—16	—10,6	+0,3	+5,2	14,0	19,9	24,5	29,7	38,3
V mm./min.	0	0,001	0,0045	0,0070	0,0214	0,031	0,050	0,082	0,15	0,30	0,40

---

(1) P. Mondain-Monval et P. Galet, *Comptes rendus*, **190**, 1930, p. 120. et *Bull. Soc. chim.*, 4e série, **49**, 1931, p. 1195.

Ces chiffres, rapprochés des observations optiques précédentes, montrent nettement que les vitesses de cristallisation du soufre et du sélénium vitreux, pratiquement nulles au-dessous de la température de transformation θ (Se $= +32°$, S $= -29°$), croissent très rapidement au-dessus.

Cette température apparaît donc comme une limite au-dessous de laquelle les forces cristallines qui s'exercent entre molécules à l'intérieur des cristaux ne seraient plus assez puissantes pour vaincre les résistances passives et provoquer l'orientation et le groupement des molécules relativement désordonnées de la substance vitreuse.

Cela nous a conduit à nous demander si pour les corps susceptibles d'être étudiés, non seulement à l'état vitreux mais encore à l'état cristallisé sous deux variétés allotropiques distinctes, les vitesses de transformation des variétés cristallisées métastables en leur modification stable ne devaient point s'annuler pour une certaine température, coïncidant précisément avec θ, température limite de cristallisation de ces mêmes corps à l'état vitreux. Cette hypothèse semble parfaitement vérifiée par les expériences suivantes relatives au soufre et au sélénium.

D'après d'anciennes déterminations de Gernez (¹), la vitesse de transformation du soufre orthorhombique stable S_α en soufre monoclinique métastable S_β est extrêmement faible à $-23°$C. Nous avons répété de semblables mesures à différentes températures. A cet effet, nous *vaccinions* avec S_α un échantillon de S_β, le photographions à grande échelle, le maintenions à température fixe dans un thermostat pendant un temps déterminé et le photographions à la sortie. La comparaison des clichés nous permettait d'apprécier la vitesse de transformation. Les expériences ont été effectuées à $+25°$, $+15°$, $0°$, $-10°6$, $-21°$ et $-35°$. Elles accusent une transformation nette quoique lente à $-21°$, mais rigoureusement nulle, après une centaine d'heures, à $-35°$, c'est-à-dire au-dessous de θ.

Nous avons également étudié, à diverses températures, la vitesse de transformation du sélénium cristallisé rouge, métastable à la température ordinaire, en la variété stable noire, d'aspect métallique. A $+80°$, en une dizaine de minutes, la transformation apparaît comme très avancée, sinon comme totale, par un noircissement de tout le cristal. A $50°$, la transformation se révèle au microscope, au bout de 15 minutes, par l'apparition d'une quantité de petits points noirs. A $+35°$ la transformation demande environ 4 heures pour se manifester. A $+27°$ au contraire, c'est-à-dire au-dessous de θ, elle est complètement arrêtée, le cristal bien amorcé, n'ayant présenté aucun changement d'aspect après huit jours; de même après plusieurs mois à la température ordinaire.

Il résulte de ces expériences que la transformation des variétés cristal-

---

(¹) Gernez, *Comptes rendus*, **100**, 1885, p. 1382.

lisées métastables du soufre et du sélénium en la variété stable ne s'effectue plus au-dessous d'une certaine température, qui coïncide, dans la limite de précision des mesures, avec la température limite de cristallisation de ces mêmes substances, à l'état vitreux.

Il existerait donc, pour les substances polymorphes, une température singulière au-dessous de laquelle la variété cristalline stable ne pourrait apparaître ni par transformation spontanée ou amorcée de la ou des variétés cristallisées métastables, ni par cristallisation du même corps à l'état vitreux.

CHIMIE MINÉRALE. — *Propriétés chimiques des sulfures de titane.* Note de M. **Picon**, présentée par M. H. Le Chatelier.

Nous allons décrire les propriétés chimiques de différents sulfures de titane dont nous avons précédemment donné le mode de préparation.

Le chlore sec attaque tous ces composés à partir de 175° avec formation de chlorure de titane qui se volatilise.

Le brome sec en présence d'air fournit lentement un bromure dès la température ordinaire. Après 12 jours, la réaction est intégrale. En présence d'eau, l'oxydation du soufre est rapide et totale. On peut, de cette façon, doser ce dernier élément.

L'oxygène gazeux transforme ces sulfures à des températures peu élevées. On obtient de l'anhydride sulfureux à partir de 175° pour S^5Ti^3 et vers 200° pour S^3Ti^2 et S^4Ti^3. S^5Ti^4 ne fournit que des traces de composés d'oxydation jusqu'à 420°. Il se forme en même temps un sulfate basique et il se dégage des fumées blanches d'anhydride sulfurique aux températures supérieures à 300°.

La vapeur de soufre entrainée par un courant d'hydrogène, à une température d'au moins 800°, transforme les sulfures inférieurs en S^5Ti^3, mais avec une vitesse très lente; la réaction n'est pas encore complète en 1 heure.

L'eau n'agit pas à la température ordinaire, mais lentement, à partir de 250°. On observe la production d'acide sulfhydrique, d'oxyde de titane et de sulfate basique. Après 2 heures, la réaction est encore incomplète.

Le gaz chlorhydrique sec commence à réagir à 220° sur S^5Ti^3, à 200° sur S^3Ti^2, à 250° sur S^4Ti^3 et à 315° sur S^5Ti^4. La solution aqueuse du même acide concentré ou dilué ne fournit que des traces d'acide sulfhydrique après un contact à froid prolongé pendant 24 heures. Au bain-marie, l'attaque est encore très lente, nulle pour S^5Ti^4 et plus rapide avec le dérivé le plus sulfuré S^5Ti^3.

L'anhydride sulfureux agit comme oxydant. Les débuts de réaction s'observent respectivement à 185°, 205°, 210° et 225° sur ces composés rangés dans l'ordre de leurs teneurs croissantes en soufre. Toutefois, il faut arriver à 300°, 400°, 400° et 460° pour obtenir une vitesse appréciable de réaction. Il se forme du soufre, le titane passe à l'état d'oxyde et de sulfate basique.

L'acide sulfurique concentré et froid est sans action. On note cependant des traces d'acide sulfhydrique avec S^4Ti^3. A chaud, l'attaque est rapide avec formation de soufré et d'anhydride sulfureux. Le titane donne une solution violette de sulfate du métal trivalent.

L'acide sulfhydrique au-dessus de 800° transforme en moins d'une heure les dérivés moins sulfurés en S^5Ti^3.

L'ammoniac en solution acqueuse est sans action sur le composé S^5Ti^4 même à chaud; S^3Ti^2 ne subit qu'une attaque infinitésimale; S^4Ti^3 puis S^5Ti^3 ne sont qu'à peine désulfurés. A l'état gazeux et parfaitement desséché le même gaz réagit à 1000°. Aprés 1 heure on obtient un corps brun rouge foncé présentant des points brillants ayant la teinte du bronze; c'est de l'azoture NTi, encore mélangé de près de 50 pour 100 de sulfure.

L'acide azotique concentré attaque assez rapidement ces composés. A froid, S^5Ti^3 fournit immédiatement du soufre, des vapeurs nitreuses et beaucoup de sulfate. L'attaque des autres sulfures ne commence qu'après quelques minutes. Le même acide dilué ne réagit nettement à froid que sur S^5Ti^3. A chaud S^3Ti^2 et S^5Ti^4 se transforment très lentement et S^4Ti^3 se dissout complètement.

L'anhydride carbonique sec réagit à partir de 600° : on obtient du soufre, de l'oxyde de carbone, et il reste comme résidu de l'oxyde de titane. La réaction n'est complète qu'après plusieurs heures vers 800°.

A la température de 1000° en présence d'hydrogène, le magnésium enlève une certaine quantité de soufre à ces composés, sans que nous ayons pu, en une chauffe d'une heure, obtenir une désulfuration complète du métal.

L'action de la lessive de soude à froid croît avec la proportion de soufre qui existe dans le composé : ainsi S^5Ti^4 n'est pas attaqué; mais S^5Ti^3 l'est très lentement. A l'ébullition, même résultat pour S^5Ti^4, et action complète bien qu'assez lente, avec S^5Ti^3. Le soufre seul est solubilisé.

Les oxydants en solution aqueuse ont, en général, une action lente. Le ferricyanure de potassium n'agit même sensiblement pas. Le permanganate de potassium à la dilution de 5 pour 100 n'oxyde pas totalement en 48 heures. Le soufre se dissout à l'état de sulfate de potassium pendant que

le titane reste insoluble mélangé à de l'oxyde noir de manganèse. L'eau oxygénée en solution neutre fournit une action lente, mais sensiblement complète en 48 heures. Une partie du métal reste insoluble à l'état de peroxyde hydraté jaune, mélangé de sulfate basique. Le composé le plus sulfuré S^5Ti^3 s'attaque beaucoup plus rapidement que les autres.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un nouveau mode de formation du nitrure de phosphore* P^3N^5. Note de MM. **Henri Moureu** et **Armand Marie de Ficquelmont**, présentée par M. Delépine.

Un des procédés les plus simples d'obtention du phospham PN^2H est, semble-t-il, celui de Couldridge (1), qui consiste à faire passer du gaz ammoniac sec sur le trimère du bichloronitrure de phosphore $(PNCl^2)^3$, fondu,

$$P^3N^3Cl^6 + 3NH^3 = 3PN^2H + 6HCl.$$

Ayant dû faire appel à cette réaction pour la poursuite d'études en cours, nous avons reconnu que son mécanisme était beaucoup plus complexe que ne l'indique le schéma précédent.

Le produit finalement obtenu, s'il possède, en effet, une composition en phosphore et azote assez proche de celle du phospham, contient toujours une certaine quantité de chlore (2 à 3 pour 100), qu'il est impossible d'éliminer complètement, même par un chauffage prolongé dans un courant d'ammoniac à 450°, température à laquelle le phospham est encore stable dans ces conditions. L'étude que nous avons effectuée a montré que la présence de chlore manifeste l'existence d'un composé chloré, stable à 450°, et résultant, comme on le verra plus loin, d'une réaction secondaire se produisant à côté de la réaction principale qui donne naissance au phospham. La transformation précédente ne permet donc pas d'atteindre le phospham pur; mais l'étude de son mécanisme nous a mis sur la voie d'un nouveau mode de formation du nitrure de phosphore P^3N^5.

1° *Chloramine du trimère du bichloronitrure de phosphore.* — Les produits volatils qui viennent se condenser, au cours de la réaction précédente, sur les parties froides de l'appareil utilisé, sont constitués, en majeure partie, par du chlorure d'ammonium, et par du chloronitrure de phosphore ayant

(1) *J. Chem. Soc.*, 53, 1888, p. 398.

échappé à l'action de l'ammoniac. Mais, à côté d'eux, nous avons réussi à isoler un composé intermédiaire bien cristallisé : ce corps est identique à celui qui résulte, suivant divers auteurs, d'une action incomplète de l'ammoniac sur des solutions de chloronitrure de phosphore dans l'éther, le benzène ou le tétrachlorure de carbone; il répondrait à l'une des formules $P^3N^3Cl^4(NH^2)^2$ d'après Stokes [1], ou $P^2N^2Cl^3NH^2$ suivant les travaux de Besson et Rosset [2]. Ces divergences nous ont incités à reprendre les expériences de nos prédécesseurs; le produit obtenu est en réalité le même dans tous les cas, il se forme suivant l'équation

$$P^3N^3Cl^6 + 4NH^3 = P^3N^3Cl^4(NH^2)^2 + 2NH^4Cl,$$

et doit être considéré comme la tétrachlorodiamine du chloronitrure de phosphore; cette formule se trouve confirmée à la fois par les résultats analytiques et les mesures de poids moléculaire (ébullioscopie dans l'éther) que nous avons effectuées sur ce composé, et par l'étude de sa décomposition thermique.

	Calculé pour		Trouvé	
	$P^3N^3Cl^4(NH^2)^2$.	$P^2N^2Cl^3NH^2$.	I.	II.
P pour 100......	30,14	29,22	30,2	30,1
N »	22,66	19,78	22,2	22,1
Cl »	45,90	50,06	46,4	46,2
Poids molécul...	309	212,5	286 – 306 – 322 – 297	

2° *Action de la chaleur sur la tétrachlorodiamine.* — La tétrachlorodiamine $P^3N^3Cl^4(NH^2)^2$ est un composé blanc, soluble dans les solvants organiques usuels, en particulier l'éther et le benzène anhydres, très sensible à l'humidité, cristallisé en longues aiguilles feutrées fondant au bloc Maquenne à 162°, et sublimables sous vide à cette température. Chauffée dans le vide, cette chloramine subit entre 170° et 180° une décomposition brutale avec perte d'acide chlorhydrique. A 600° la quantité totale de gaz dégagé correspond au départ de 3,5 molécules d'acide chlorhydrique par molécule de chloramine initiale, résultat que confirme l'analyse du produit résiduel. Si l'on poursuit alors le chauffage dans un courant d'ammoniac, l'acide chlorhydrique achève de se dégager entre 800° et 825°, et le composé final, exempt de chlore, est constitué par du nitrure de phosphore P^3N^5.

(1) *J. Am. Chem. Soc.*, **17**, 1895, p. 275.
(2) *Comptes rendus*, **146**, 1908, p. 1149.

La décomposition thermique de la chloramine s'effectue donc sensiblement suivant l'équation

$$P^3N^3Cl^4(NH^2)^2 = P^3N^5 + 4\,HCl,$$

en passant par l'intermédiaire d'une série de dérivés chlorés amorphes, mal définis, que l'on retrouve également à côté du phospham dans la réaction de Couldridge, et qui répondent à la composition globale $P^3N^5, x\,HCl$.

3° *Transformation du trimère du bichloronitrure de phosphore en nitrure de phosphore.* — Les expériences précédentes montrent que l'on doit pouvoir passer du chloronitrure au nitrure de phosphore en chauffant progressivement ce premier composé dans un courant d'ammoniac jusqu'à une température convenable (825° à 850°). C'est ce que confirme l'expérience. Voici, à titre d'exemple, les valeurs analytiques trouvées pour un échantillon de nitrure de phosphore obtenu par ce procédé : trouvé pour 100, P, 58,2; N, 41,98. Calculé pour P^3N^5 : P, 57,06; N, 42,94.

Quant au mécanisme de la transformation que nous pouvons, dans l'état actuel de nos recherches, traduire par le schéma ci-dessous :

$$P^3N^3Cl^6 \begin{cases} \xrightarrow{NH^3} P^3N^3Cl^4(NH^2)^2 \xrightarrow{-HCl} P^3N^5, x\,HCl \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \downarrow \\ \xrightarrow{NH^3} 3\,PN^2H \xrightarrow{-NH^3} P^3N^5 \end{cases}$$

il paraît procéder au moins d'une double série de réactions :

1° formation intermédiaire de la tétrachlorodiamine et des produits qui en dérivent, comme on vient de le voir;

2° passage intermédiaire par le phospham qui, lui aussi, se transforme en nitrure de phosphore, suivant le processus que l'un de nous a précédemment fait connaître (¹).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stabilité des nitrocelluloses : étude de la saponification, de l'hydrolyse et de la combustion dans l'acide nitrique dilué.* Note (²) de M. **Desmaroux**, présentée par M. G. Urbain.

Nous avons indiqué (³) que le chauffage à température modérée de la nitrocellulose dans de l'acide nitrique dilué nous paraissait être le système le

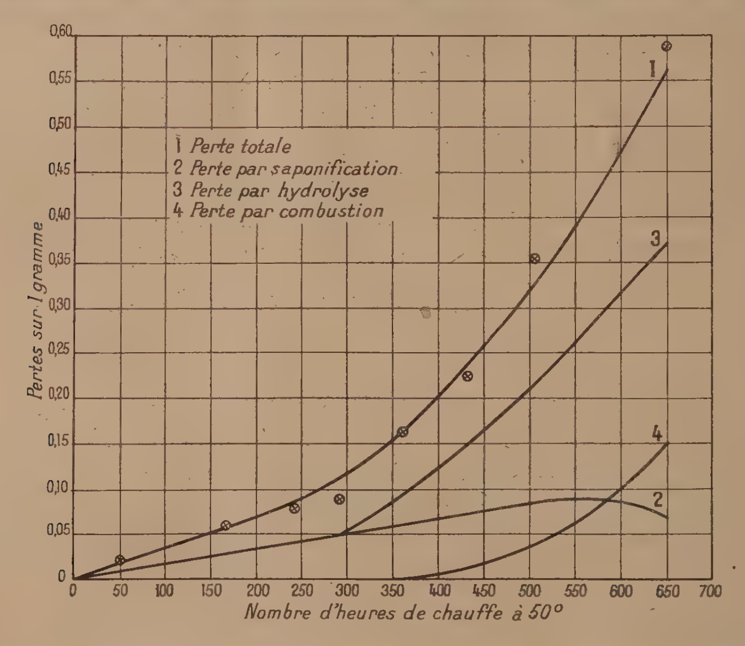
(¹) H. Moureu et P. Rocquet, *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 1643.

(²) Séance du 26 mars 1934.

(³) *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1394.

plus simplifié qui permît de représenter les réactions qui doivent se produire dans une tache d'avarie de la poudre. Nous avons cherché à séparer ces réactions.

Les principales peuvent être : 1° une saponification des groupes nitrates; 2° une hydrolyse des liaisons qui lient entre eux par l'oxygène les résidus de glucose d'une chaîne; 3° une destruction du noyau par combustion. La saponification des groupes nitrates peut être suivie par les dosages de l'azote; la combustion, en recueillant les gaz qui se dégagent. Nous avons enfin admis que l'hydrolyse des liaisons entre résidus de glucose était proportionnelle à la dissolution dans l'acide nitrique de la nitrocellulose; cette hypothèse se justifie en considérant que l'hydrolyse raccourcit la chaîne, c'est-à-dire la rend soluble. La mesure de la perte de poids totale permet une vérification : elle doit être égale à la somme des pertes particulières.



L'appareil se composait d'une série de tubes identiques plongés dans un thermostat. Dans chaque tube on chauffait à 50°, à l'abri de l'air, 3g d'une nitrocellulose à 13,4 pour 100 d'azote baignée dans 70g d'acide nitrique à 25 pour 100 de NO^3H. Un des tubes permettait de recueillir sur la cuve à mercure les gaz qui se dégageaient, d'en mesurer le volume et de les analyser. A des intervalles déterminés, un des autres tubes était retiré. On

séparait par filtration sur verre la nitrocellulose d'avec le bain nitrique. Sur le coton-poudre, on mesurait le poids total résiduel et le taux d'azote; sur le bain, par combustion humide, la quantité de nitrocellulose dissoute (méthode Berl modifiée).

La figure représente ces différentes pertes. Les points marqués au voisinage de la courbe des pertes totales représentent la somme des pertes individuelles $2+3+4$. On voit que la vérification est satisfaisante.

Les pertes par saponification et par hydrolyse sont égales pendant les 300 premières heures de chauffage. Puis elles se séparent. Mais on ne peut déduire de ces courbes le rapport de la vitesse d'hydrolyse à la vitesse de saponification, pour la raison que les pertes se rapportent seulement à la partie de la nitrocellulose restée insoluble. C'est ainsi que la courbe 2 passe par un maximum.

Un point important est que la combustion ne commence qu'après 360 heures de chauffage. Elle ne doit porter que sur la nitrocellulose déjà fortement hydrolysée et dissoute. Elle s'accélère rapidement (la fin de la courbe non figurée se relève fortement). Mais après 650-700 heures de chauffage les autres pertes ne peuvent plus être suivies : la nitrocellulose s'est à ce point délitée qu'elle se met en suspension dans l'eau et ne peut être séparée par filtration.

Les pressions osmotiques de ces nitrocelluloses progressivement chauffées ont été mesurées dans l'acétone par la méthode de M. Jean Grard. Elles croissent linéairement avec la durée de chauffage.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les prétendus acides triarylorthosulfureux de Richter.* Note de M. **D. Libermann**, présentée par M. G. Urbain.

D'après M. M. Richter (1) la réaction de l'acide sulfurique concentré sur les sulfites neutres d'aryle donnerait des substances qu'il appelle sulfates d'acides triarylorthosulfureux $(ArO)^3SO.SO^2.OS(OAr)^3$.

Ces composés seraient des dérivés de l'acide orthosulfureux hypothétique $S(OH)^4$, leur formation s'expliquerait par la production intermédiaire d'un sulfate neutre d'aryle et d'acide arylsulfureux suivant :

$$2SO(OAr)^2 + SO^4H^2 = HO.S(OAr)^2OSO^2O(ArO)^2S.OH$$
$$= SO^2(OAr)^2 + 2ArOSO.OH.$$

(1) M. M. Richter, *Lieb. Ann.*, 416, 1918, p. 291.

Ce sulfate se combinerait aussitôt avec deux autres molécules de sulfite pour former le sulfate d'acide triarylorthosulfureux, tandis que l'acide arylsulfureux instable se décomposerait en phénol correspondant et gaz sulfureux :

$$SO^2(OAr)^2 + 2SO(OAr)^2 = (ArO)^3S.O.SO^2.O.S(OAr)^3.$$

Les faits suivants démontrent que ces sulfates d'acides triarylorthosulfureux sont en réalité des sulfates de trioxytriarylsulfonium analogues ou identiques à ceux récemment isolés par nous (¹), correspondant à la constitution

$$(HOAr)^3.S.O.SO^2.O.S.(ArOH)^3.$$

1° Ces composés, traités par le chlorure de benzoyle en présence de soude, fournissent des dérivés tétrabenzoylés identiques à ceux que l'on obtient à partir des chlorures de trioxytriarylsulfonium. Or les formules proposées par Richter, dans lesquelles il n'y a pas de groupement oxhydryle libre, ne permettent pas d'expliquer la formation de dérivés benzoylés.

Ainsi le sulfite de phényle, transformé en dérivé de Richter par action de SO^4H^2, fournit un dérivé tétrabenzoylé qui fond à 35° et qui a été identifié avec le dérivé tétrabenzoylé de la base de trioxytriphénylsulfonium $(C^6H^4O.CO.C^6H^5)^3S.O.CO.C^6H^5$ décrit par Carré et Libermann (²). De même le sulfite d'*o*-crésyle conduit à un produit fondant à 39°-40° qui est identique au dérivé tétrabenzoylé de la base de *o-o'-o''*-trioxytritolylsulfonium (¹).

2° On peut transformer les sulfates obtenus par Richter en chlorures en les traitant par l'alcool chlorhydrique vers 70°. Ces chlorures sont identiques aux chlorures de trioxytriarylsulfonium (¹).

Le chlorure obtenu par Richter à partir du sulfite de phényle fondait avec décomposition vers 256°, mais purifié par cristallisation dans l'eau chlorhydrique il fond vers 261° comme le chlorure de trioxytriphénylsulfonium. Le chlorure obtenu à partir de sulfite d'*o*-crésyle fond vers 190° comme le chlorure de *o-o'-o''*-trioxytritolylsulfonium.

3° Ces chlorures, benzoylés en présence de pyridine, fournissent avec Cl^4Pt des chloroplatinates des dérivés tribenzoylés. Ainsi, on peut obtenir, à partir du sulfite de phényle, le chloroplatinate de formule

$$[(C^6H^4.O.CO.C^6H^5)^3.S.Cl]^2PtCl^4$$

(¹) D. Libermann, *Comptes rendus*, **197**, 1933, p. 921.
(²) P. Carré et D. Libermann, *Comptes rendus*, **196**, 1933, p. 275.

qui fond a 165°-168° comme le produit obtenu par Carré et Libermann (*loc. cit.*) et Smiles et Le Rossignol ([1]).

4° En traitant les chlorures de trioxytriarylsulfonium par le cyanure de sodium en solution alcoolique, on peut obtenir les bases libres de sulfonium ([2]). Ces bases se sont révélées identiques aux acides triarylorthosulfureux obtenus par Richter en traitant ses sulfates par un alcali et le chlorhydrate de pyridine. Les sels de pyridine ainsi obtenus s'hydrolysent ensuite facilement par l'eau. D'ailleurs en traitant les chlorures de Richter par CNNa on obtient les mêmes produits.

En effet, l'hydroxyde de trioxytriphénylsulfonium $(HO.C^6H^4)^3.S.OH$ fond à 235° comme l'acide triphénylorthosulfureux de Richter. De même l'hydroxyde de *o*-*o*′-*o*″-trioxytritolylsulfonium fond à 264° comme le produit correspondant de Richter.

5° Finalement, en partant des bases de trioxytriarylsulfonium, on peut arriver aux sulfates de Richter. Il suffit dans ce but de les précipiter de leurs solutions alcalines par l'acide sulfurique étendu.

Ainsi le sulfate de *o*-*o*′-*o*″-trioxytritolylsulfonium, cristallisé dans l'acide formique, fond à 296° comme le produit correspondant de Richter.

Signalons enfin que les autres propriétés des dérivés de Richter se sont révélées identiques à celles des dérivés de sulfonium.

Pour expliquer la formation des sulfates de trioxytriarylsulfonium par l'action d'acide sulfurique sur les sulfites d'aryle, on peut supposer que ces derniers subissent une isomérisation en donnant des *p*-*p*′-dioxydiarylsulfoxydes correspondants suivants :

$$ArO.SO.OAr \;=\; HO.Ar.SO.Ar.OH.$$

Les sulfoxydes se condensant sous l'influence de SO^4H^2 avec les phénols, provenant eux-mêmes de la saponification partielle des sulfites, peuvent fournir les bases de sulfonium qui se transformeraient immédiatement en sulfates.

On peut considérer comme preuve indirecte de ce point de vue le fait que les sulfites des phénols *p*-substitués (*p*-crésol, *p*-chlorophénol, etc.) ne donnent pas de dérivés de sulfonium par l'action de SO^4H^2.

([1]) Smiles et Le Rossignol, *J. Chem. Soc.*, **89**, 1906, p. 697-705.
([2]) D. Libermann, *Comptes rendus*, **197**, 1933, p. 1425.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du chlorure de nitrosyle sur quelques carbures aromatiques.* Note [1] de M. **Roger Perrot**, présentée par M. G. Urbain.

L'étude des hydrocarbures éthyléniques faite par Tilden [2] et ses collaborateurs a montré qu'au voisinage de 0° sous l'action de ce chlorure, on obtient soit des chloronitrosites, soit des produits simplement chlorés. Par contre, à la lumière solaire Lynn [3], Hilton et Arkley ont isolé des oximes à partir de carbures saturés. En outre la catalyse de cette réaction au moyen du chlorure d'aluminium anhydre dans le cas du benzène et du toluène n'a conduit Schaarschmidt [4] qu'à des mélanges d'analyse difficile dans lesquels ont été caractérisées de petites quantités de produits nitrés et du *p*-amino-diphényle provenant de la condensation de produits nitrosés.

Je me suis proposé l'étude de l'action de ce chlorure d'acide sur des carbures aromatiques appartenant à diverses classes dans le but d'en préciser le mécanisme par l'analyse quantitative. Le mode opératoire a consisté à abandonner le mélange à examiner contenu dans des tubes scellés sous vide, soit à la température de 150°C., soit à la température ordinaire, à l'action de la lumière solaire. L'analyse de la phase gazeuse, après disparition du chlorure de nitrosyle, permet de faire la discrimination entre les réactions d'oxydation et de substitution. Les conclusions déduites ainsi furent du reste vérifiées par l'identification des principaux produits formés. Les durées nécessitées par la destruction du chlorure ont été comprises entre les limites suivantes :

A 100° C., la décoloration s'observe déjà au bout de 1 heure avec l'anthracène alors que le naphtalène, le fluorène et les carbures arylaliphatiques demandent, à 150°, de 5 à 7 heures. Leurs dérivés halogénés dans la chaîne exigent en général des durées un peu plus longues. Par contre, avec le benzène ou le diphényle en 30 heures il n'y a pas décoloration à cette température. A 200°, on l'observe en 15 heures avec le benzène et, à 250°, au bout de 2 heures. Ce domaine de température perd du reste de l'intérêt à cause de la multiplicité des effets chimiques qui s'y produisent.

La série des hydrocarbures figurant au tableau ci-après a présenté

---

[1] Séance du 9 avril 1934.

[2] Tilden, *Journ. Chem. Soc. London,* 63, 1893, p. 479; 65, 1894, p. 325.

[3] Lynn, *Journ. Am. Chem. Soc.*, **44**, 1922, p. 645; 45, 1923, p. 1045.

[4] Schaarschmidt, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 58 (I), 1925, p. 348.

jusqu'à 150° une évolution conforme au schéma

$$RH + 2NOCl \rightarrow 2NO + RCl + HCl,$$

comme le prouve l'absence d'azote moléculaire dans la phase gazeuse et le fait que la presque totalité de l'azote du chlorure se retrouve à l'état de gaz NO. Les mélanges utilisés ont été formés par 2^{mol} de chlorure pour 1^{mol} d'hydrocarbure accompagnée d'un excès de 10 à 15 pour 100.

Carbures. I.	Poids de NO Cl. II.	Poids d'azote corresp. III.	Volume NO. IV.	Poids d'azote corresp. V.	Volume H Cl. VI.	Rapports. V/III. VII.	Rapports. VI/IV. VIII.	Principaux produits formés. IX.
	g	g	cm³	g	cm³			
ène................	0,2018	0,0432	64,8	0,0405	39,2	0,94	0,60	Chlorure de benzyle
lbenzène	0,1168	0,0250	37,2	0,0233	20,5	0,93	0,55	Chlorure de phényléthyln
énylméthane........	0,1220	0,0260	40,2	0,0251	21,5	0,96	0,53	Diphénylchlorméthane
hénylméthane......	0,0770	0,0165	26,5	0,0166	9,9	1,00	0,38	Triphénylchlorméthane
rène...............	0,1365	0,0292	47,5	0,0297	29,2	1,02	0,61	Produits de condensation
ényle..............	0,1945	0,0416	60,0	0,0375	24,2	0,90	0,40	Chlordiphényle
talène.............	0,1365	0,0292	46,2	0,0289	19,3	0,99	0,42	α-chlornaphtalène
racène.............	0,4045	0,0865	134,0	0,0837	62,0	0,97	0,46	9.10-dichloranthracène
ure de benzyle.....	0,1870	0,0400	65,0	0,0406	48,5	1,01	0,75	Chlorure de benzylidène
ure de benzylidène..	0,1795	0,0384	61,0	0,0381	44,0	0,99	0,72	Phénylchloroforme

L'équivalence 1 HCl pour 2 NO exigée par le schéma proposé plus haut exprimée sous forme de rapport dans la colonne VIII s'écarte notablement de la valeur 0,5. Cependant ces divergences s'interprètent aisément par la solubilité du gaz HCl dans les produits de réaction pour les valeurs trop faibles, tandis que pour les valeurs trop fortes, c'est la condensation des produits d'halogénation accompagnée de dégagement de HCl qui en est la cause.

Ces résultats permettent de conclure que le chlorure de nitrosyle se comporte vers 150° comme du chlore métalloïdique (1) vis-à-vis de ces hydrocarbures.

A la lumière solaire la caractéristique principale de l'évolution de ces mélanges est l'abondante formation d'azote atteignant suivant les cas de 50 à 60 pour 100 de l'azote du chlorure, tandis que la teneur en NO varie de 10 à 20 pour 100. Ces réactions se produisant à la température ordinaire

---

(1) Le degré de dissociation de NOCl à la concentration moléculaire 0,03 des conditions moyennes de nos essais, calculé d'après l'équation de Trautz (*Zeit. anorg. Chem.*, **97**, 1916, p. 284) atteint à 150° C. la valeur de 0,10.

Les hydrocarbures étudiés n'ont fait que jouer le rôle d'accepteurs pour le chlore de dissociation thermique du chlorure de nitrosyle.

mettent en jeu la molécule entière du chlorure d'acide qui trouve dans les radiations solaires le complément d'énergie nécessaire à la manifestation de son pouvoir oxydant. Ces observations se rapportent aux produits suivants : toluène, éthylbenzène, anthracène, diphénylméthane, chlorure de benzyle et de phényléthyle. En plus des produits de chloruration et d'oxydation dans la plupart des cas de 10 à 20 pour 100 de l'azote restent fixés sous forme de dérivés isonitroso ou de nitrosochlorures.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques acides stannoniques.* Note de M. **M. Lesbre** et Mlle **G. Glotz**, présentée par M. G. Urbain.

Les acides méthyl-, éthyl-, propyl- et isopropylstannoniques, étudiés successivement par Meyer (1), Pfeiffer et Lenhardt (2), Pope et Peachey (3) et Druce (4), dérivent de l'acide stanneux comme les acides arsiniques dérivent de l'acide arsénieux et les acides sulfoniques de l'acide sulfureux; on les prépare par action directe des monohalogénures d'alcoyle sur les stannites alcalins en solution hydroalcoolique. Par exemple :

$$Cl^2Sn + 4HOK + ICH^3 \rightarrow CH^3SnO^2K + 2ClK + IK + 2H^2O.$$

En opérant à basse température, nous avons pu généraliser ces réactions et préparer une série de nouveaux acides alcoyl- ou arylstannoniques en faisant réagir des dérivés mono- ou polyhalogénés quelconques sur le stannite de potassium en milieu fortement alcalin — les éthers bromhydriques ou, de préférence, chlorhydriques convenant mieux que les éthers iodhydriques correspondants. Nous avons obtenu, entre autres, les nouveaux composés suivants :

l'acide phénylstannonique $C^6H^5SnO^2H$, à partir du monochloro- ou du monobromobenzène;

l'acide benzylstannonique $C^6H^5.CH^2SnO^2H$, à partir du chlorure de benzyle;

l'acide α-naphtylstannonique $C^{10}H^7SnO^2H$, à partir de l'α-chloronaphtalène;

l'acide allylstannonique $CH^2=CH.CH^2SnO^2H$, à partir du chlorure d'allyle;

l'acide dichlorométhylstannonique $CHCl^2SnO^2H$, à partir du chloroforme;

l'acide bromo-1-éthylstannonique $CH^2Br-CH^2SnO^2H$, à partir du bromure d'éthylène;

(1) *Ber. d. chem. Ges.*, **16**, 1883, p. 1442.
(2) *Ber. d. chem. Ges.*, **36**, 1903, p. 1054.
(3) *Proc. roy. Soc. London*, **72**, 1903, p. 7.
(4) *Chem. News*, **120**, 1920, p. 229; *J. Chem. Soc.*, **121**, 1922, p. 1859.

l'acide acétone-stannonique $CH^3.CO.CH^2SnO^2H$, à partir de la monochloracétone.

Tous ces composés ont été précipités de leurs solutions alcalines par le gaz carbonique.

L'étain y était dosé à l'état de bioxyde, après combustion de la substance en présence d'acide nitrique fumant ($d=1,5$).

Les acides stannoniques se présentent sous forme de poudres amorphes, infusibles, mais décomposables dès 50° à l'état humide. Ils sont insolubles dans l'eau et les solvants organiques, solubles dans les bases et les acides dilués. Comme l'hydroxyde stanneux, ce sont des composés *amphotères*.

A. Avec les *bases*, ils donnent des sels facilement hydrolysables et décomposables par l'acide carbonique. On peut toujours isoler les combinaisons définies $RSnO^2Na$, $RSnO^2K$, $RSnO^2Ag$, et, dans certains cas, les sels normaux de cuivre et de magnésium. Par contre, il n'a pas été possible d'isoler les sels d'ammonium ni les sels alcalino-terreux.

Les sels alcalins des acides stannoniques réagissent sur certains sulfates, nitrates ou chlorures métalliques en donnant des sels basiques insolubles, très instables : on peut ainsi isoler les composés $CoO,[RSnO^2]^2Co$, $NiO,[RSnO^2]^2Ni$, ... et des sels plus complexes de mercure, de zinc et de manganèse.

B. D'autre part, les acides stannoniques se dissolvent dans les *hydracides* dilués en donnant des composés trihalogénés d'où l'ammoniaque ou les agents alcalins reprécipitent l'acide stannonique initial.

Les solutions bromhydriques ou chlorhydriques concentrées laissent déposer les acides cristallisés $[RSnCl^5]H^2$ et $[RSnBr^5]H^2$, susceptibles de donner des sels de potassium ou d'ammonium du type $[RSnX^5]K^2$, et, avec les bases organiques, des composés d'addition du type $[RSnX^5]Py^2H^2$. Dans tous ces composés, l'étain a un indice de coordination égal à 6.

En solution concentrée, les dérivés iodhydriques se décomposent en donnant l'iodure d'étain, selon la réaction

$$[RSnI^5]H^2 \rightarrow I^4Sn + RI + HI.$$

A l'ébullition, les solutions fortement alcalines d'acides stannoniques laissent déposer des *stannones* insolubles :

$$2RSnO^2K \rightarrow R^2SnO + SnO^3K^2$$

La réaction s'effectue d'autant plus facilement que le radical alcoyl est est moins lourd. Dans la série aromatique, cette réaction ne se produit pas.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode de synthèse de bases quinoléiques β alcoylées dans le noyau pyridique.* Note de MM. **G. Darzens** et **Macence Meyer**, présentée par M. Béhal.

Les dérivés alcoylés de la quinoléine où l'alcoyle est en position β dans le noyau pyridique ne sont que difficilement accessibles. Seule la méthode de Friedlander par condensation des aldéhydes avec l'aldéhyde ortho-aminobenzoïque permet de les préparer directement; mais, sans doute, à cause de la difficulté de se procurer cette dernière matière première on a eu recours, pour la préparation de ces bases, à des méthodes indirectes basées sur la décomposition d'acides quinoléiques β alcoylés préparés eux-mêmes par oxydation de bases α-β dialcoylées plus accessibles par la méthode de Dœbner-Miller.

En fait, on ne connaît que les β-méthyl-, éthyl- et isopropylquinoléines qui n'ont été préparées qu'en très petite quantité en sorte que leur étude est assez incertaine.

Dans ces conditions il nous a semblé qu'une méthode générale permettant d'accéder facilement aux β alcoylquinoléines ne serait pas dénuée d'intérêt et nous avons cherché s'il n'était pas possible d'étendre la réaction de Skraup à la préparation de ces bases en substituant à la glycérine les β-alcoylglycérines dont la constitution symétrique exclut toute possibilité de formation de bases isomères.

Les β-alcoylglycérines étant d'obtention difficile, nous avons tenté de les remplacer soit par les diéthylines correspondantes dont nous avons donné dernièrement une méthode générale de préparation [1], soit par les diacétines souvent plus accessibles que les glycerols eux-mêmes.

Cette tentative s'est montrée particulièrement heureuse et elle nous a permis de réaliser une nouvelle méthode de synthèse des bases quinoléiques assez différente de la méthode de Skraup qui lui a servi de point de départ. Elle est basée, en ce qui concerne les diéthylines, sur la réaction suivante :

$$C_6H_5NH^2 + \begin{array}{l} CH^2-OC^2H^5 \\ | \\ CR(OH) \\ | \\ CH^2-OC^2H^5 \end{array} \rightarrow C_9H_6N\text{—}R\ (\beta) + 2C^2H^5OH + H^2O + H^2,$$

où R peut être de l'hydrogène ou un radical quelconque.

([1]) *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 478.

On réalise cette réaction par l'action de l'acide sulfurique en présence d'un oxydant comme dans la réaction de Skraup, toutefois il y a avantage à remplacer le nitrobenzène ou l'acide arsénique généralement employés par le métanitrobenzène sulfonate de sodium qui se transforme en aniline, sulfonate ne gênant pas l'extraction de la base cherchée.

La technique suivante inspirée de la modification de la réaction de Skraup, donnée par l'un de nous en collaboration avec M. R. Delaby et Mlle Hiron (¹), nous a donné les meilleurs résultats :

On mélange 92^g (1^{mol}) d'aniline pure avec 120^g d'acide sulfurique concentré; après refroidissement on ajoute 120^g de nitrobenzène sulfonate de soude ($0^{mol},5$) en poudre fine et 1^{mol} de la diéthyline à condenser. Le tout est ensuite chauffé au bain d'huile à 130-135° et à l'ascendant pendant 8 heures avec bonne agitation. Il n'y a pas de réaction vive mais une légère ébullition qui favorise l'agitation. Après refroidissement on ajoute 60^g d'acide sulfurique concentré et l'on reporte à 130-135° pendant 8 heures; cette dernière opération est répétée une deuxième fois de manière à utiliser 240^g d'acide et à chauffer 24 heures. La masse est reprise par l'eau, saturée à la soude et soumise à la distillation à la vapeur d'eau qui entraîne la quinoléine formée. Cette dernière est extraite suivant la technique habituelle et purifiée par rectification au vide puis par l'intermédiaire du picrate. Le rendement est généralement de l'ordre de 40 pour 100; on peut sensiblement l'améliorer en ajoutant des catalyseurs d'oxydation (acide vanadique ou acétate d'uranyle).

Nous avons ainsi préparé : 1° la quinoléine elle-même avec la diéthyline de la glycérine; 2° la β-méthylquinoléine avec la β-méthyldiéthyline, la base obtenue distille à 122° sous 16^{mm}, son picrate fond à 185°, elle est identique avec celle obtenue par Hiller (²) en décomposant des acides β-méthylquinoléiques; 3° la β-éthylquinoléine avec la β-éthyldiéthyline, base qui distille à 129° sous 15^{mm} et dont le picrate fond à 192°, Kahn (³) qui a préparé cette base par décomposition d'un acide éthylquinoléique indique 163° pour le point de fusion du picrate mais sa base était certainement impure, il n'en avait obtenu que $1^g,5$ qu'il n'a pu purifier; 4° la β-isobutylquinoléine avec la β-isobutyldiéthyline, cette base qui n'a pas encore été préparée distille à 114° sous 2^{mm}, son picrate fond à 160°.

Ces exemples montrent suffisamment la généralité de la méthode de synthèse des bases quinoléiques à l'aide des diéthylines. Les mêmes synthèses avec les acétines seront le sujet d'une autre publication.

(¹) G. Darzens, R. Delaby et Mlle J. Hiron, *Bull. Soc. chim. de France*, 4e série, **47**, 1930, p. 227.

(²) *Berichte d. chem. Ges.*, **23**, 1890, p. 2258.

(³) *Berichte d. chem. Ges.*, **18**, 1885, p. 3370.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le chlorure de α-hydroxyphénéthylpyridinium et sur la N-α-hydroxyphénéthyl-α-pyridone.* Note de M. **J.-A. Gautier**, présentée par M. A. Béhal.

Poursuivant l'étude des α-pyridones à fonction alcoolique, j'ai tenté d'obtenir plusieurs sels d'hydroxyalcoylpyridinium et les pyridones correspondantes. Cette Note fait connaître les résultats obtenus avec le chlorure de α-hydroxyphénéthylpyridinium et la N-α-hydroxyphénétyl-α-pyridone, qui n'avaient pas encore été préparés.

La succession des opérations amenant à ce dernier composé est la suivante :

1° *Préparation de la chlorhydrine du glycol styrolénique*

$$CH^2Cl - CHOH - C^6H^5.$$

J'ai obtenu cette chlorhydrine en soumettant le styrolène à l'action de la chlorurée selon la méthode de A. Detœuf ([1]). Cette méthode ne m'a donné de bons résultats que moyennant certaines précautions dans la préparation du réactif; il peut subsister en effet du Cl libre dissous dans la solution aqueuse de chlorurée; ce Cl, outre qu'il entraîne une erreur par excès dans la titration à l'iode du réactif de Detœuf, tend à se fixer sur la liaison éthylénique du carbure qu'on lui oppose pour donner un dérivé dichloré, obtenu parfois en quantité importante. Detœuf (*loc. cit.*) avait d'ailleurs signalé cette production de dérivé dichloré; il l'attribuait au Cl mis en liberté par action de ClOH sur ClH provenant du chlorhydrate d'urée formé concurremment à la monochlorurée.

Cet inconvénient peut être évité en faisant arriver lentement le Cl sur l'urée et l'eau.

2° *Condensation de la chlorhydrine avec la pyridine.* — J'ai obtenu facilement un chlorure de pyridinium par condensation de la chlorhydrine avec la pyridine.

Le mélange de pyridine et de chlorhydrine en proportions équimoléculaires, chauffé pendant 6 heures au bain d'huile maintenu à 120°, se prend par refroidissement en une masse cristalline incolore; on fait recristalliser dans le mélange alcool-éther. Le rendement est théorique.

Ce sel forme des cristaux F. 210°-212° (déc.) solubles dans l'eau, très solubles

---

([1]) A. Detœuf, *Thèse Doctorat ès sciences physiques*, Paris, 1920.

dans CH^3OH et C^2H^5OH, peu solubles dans tous les autres solvants organiques. Une tentative de traitement par Ag^2O humide n'a pas permis d'isoler l'hydrate correspondant; celui-ci, instable, se résinifie.

Si l'on chauffe à température plus élevée le mélange de pyridine et de chlorhydrine (bain d'huile à 150°) il ne se solidifie plus par refroidissement, et forme une masse résineuse contenant une petite quantité de chlorure de pyridinium et de l'acétophénone qu'on peut extraire par entraînement à la vapeur d'eau. Il semble donc que dans ces conditions la pyridine enlève une molécule de ClH à la chlorhydrine avec formation d'un oxyde d'éthylène qui s'isomérise en $C^6H^5COCH^3$. Toutefois je n'ai pu isoler l'oxyde intermédiaire. M. Tiffeneau (¹) avait déjà indiqué que l'iodhydrine du glycol styrolénique se décompose par simple distillation en donnant de l'acétophénone. La chlorhydrine paraît être plus stable car je n'ai jamais observé sa décomposition en l'absence de pyridine.

3° *Oxydation du chlorure en N-α-hydroxyphénéthyl-α-pyridone.* — J'ai transformé le chlorure (I) en pyridone (II) selon le schéma ci-dessous, par oxydation à l'aide de $Fe(CN)^6K^3$ suivant la méthode de Decker (²),

CH
HC CH
HC CH
N
Cl $CH^2—CHOH—C^6H^5$
(I).

→

CH
HC CH
HC CO
$N—CH^2—CHOH—C^6H^5$
(II).

Le chlorure en solution aqueuse concentrée est additionné peu à peu et en refroidissant, d'une solution saturée de $Fe(CN)^6K^3$, ce sel étant ajouté en quantité théorique, puis de lessive de soude en quantité triple de la théorie. Le mélange brunit rapidement et se trouble d'un seul coup en laissant précipiter la pyridone, peu soluble dans l'eau. On essore, on lave à l'eau, puis à l'éther; on fait recristalliser dans C^6H^6 chaud ou dans l'alcool aqueux. Les eaux mères sont évaporées dans le vide sulfurique; le résidu épuisé par $CHCl^3$ lui abandonne encore une petite quantité de pyridone qu'on fait recristalliser pareillement. Rendement : 80 pour 100 en produit pur.

Si on laisse la température s'élever pendant l'oxydation il se produit des résines et l'on perçoit l'odeur de C^6H^5CHO, ce qui semble témoigner d'une scission de la molécule au niveau de la fonction alcool secondaire.

(¹) *Comptes rendus*, **145**, 1907, p. 811.
(²) *J. prakt. Chem.*, **47**, 1893, p. 29.

Cette pyridone forme des cristaux F. 127°, solubles dans CH^3OH, C^2H^5OH, $CHCl^3$ et C^6H^6 chaud; peu solubles dans l'eau, très peu dans l'éther; ils colorent en rouge Cl^3Fe.

Je poursuis l'étude des dérivés de cette pyridone à fonction alcool secondaire.

CHIMIE. — *Contribution à l'étude des sulfures organiques.* Note de MM. **C. Lefèvre** et **Ch. Desgrez**, présentée par M. A. Desgrez.

Hoffmann, en 1872, étudiant l'action du soufre sur un mélange d'aniline et de chlorhydrate d'aniline, obtint, vers 180°, la thioaniline (sulfure de phénylamine $\underset{(1)}{H^2N} - C^6H^4 - \underset{(4)}{S} - C^6H^4 - \underset{(1)}{NH^2}$) et une autre base qui se formait à une température plus élevée, la thiazine (sulfure de diphénylamine $\underset{(1)}{HN}\langle{}^{C^6H^4}_{C^6H^4}\rangle\underset{(4)}{S}$). C'était le premier exemple de composés organiques formés par sulfuration directe.

Nous inspirant des expériences d'Hoffmann, nous avons étudié l'action du soufre sur un certain nombre de substances organiques, stables à la température de l'expérience :

Acides oléique, palmitique, citrique, tartrique, benzoïque, cinnamique, salicylique, camphorique, gallique et sulfanilique; oléine, saccharose, glucose, lactose, mannite, aniline, toluidine, phénol, gaïacol, résorcine, pyrogallol, camphre, bornéol, etc.

De notre étude, il résulte qu'un certain nombre de ces substances sont attaquées par le soufre, avec dégagement de H^2S, à des températures comprises entre 140° et 200°.

Au delà, il se forme des produits noirâtres, insolubles dans la plupart des solvants usuels.

L'addition de glycérine au mélange solide facilite la réaction en favorisant le contact des corps en présence.

Alors que, dans la série grasse, l'attaque est variable suivant la nature du composé, dans la série aromatique, les amines et les phénols sont facilement attaqués. Il y a lieu, toutefois, de signaler que le groupement carbonyle CO, plus ou moins éloigné des oxhydriles phénoliques, diminue l'affinité pour le soufre.

Nos recherches, qui ont porté sur les amines aromatiques et les phénols, nous ont montré, en outre, que l'addition d'un carbonate de métal lourd

ou alcalin abaissait la température de la réaction et évitait la formation de produits insolubles.

Les amines aromatiques sont attaquées, à 140°, en présence de carbonate de plomb, de cuivre ou de bismuth. Il y a formation d'un disulfure

$$2H^2N - C^6H^5 + 3S + PbCO^3$$
$$= \underset{(1)}{H^2N} - C^6H^4 - \underset{(4)}{S} - \underset{(4)}{S} - C^6H^4 - \underset{(1)}{NH^2} + PbS + CO^2 + H^2O.$$

Les monophénols sont attaqués, à 120°, dans une solution glycérinée de carbonate de sodium, avec formation de disulfure :

$$2C^6H^5 - OH + 3S + Na^2CO^3$$
$$= \underset{(1)}{NaO} - C^6H^4 - \underset{(4)}{S} - \underset{(4)}{S} - C^6H^4 - \underset{(1)}{ONa} + H^2S + CO^2 + H^2O.$$

Les diphénols sont attaqués, en milieu aqueux, à 100°, et les triphénols à partir de 80°. On obtient aussi des disulfures phénoliques.

En présence de polyphénols dont les groupements appartiennent à deux noyaux différents, le soufre se fixe d'abord à 100° sur le noyau polyphénolique, puis vers 130°, sur le noyau monophénolique pour donner un tétrasulfure. Avec la trioxybenzophénone, on a :

$$2\;\begin{matrix}{}^{(1)}HO \\ {}^{(3)}HO\end{matrix}\!\!>C^6H^3 - \underset{(2)}{CO} - C^6H^4 - \underset{(1)}{OH} + 6S + 3Na^2CO^3$$

$$= \begin{matrix}
\begin{matrix}{}^{(1)}NaO \\ {}^{(3)}NaO\end{matrix}\!\!>C^6H^2 - \underset{(2)}{CO} - C^6H^3 - ONa \\
\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad | \\
\qquad\quad S^{(4)} \qquad\qquad\quad S^{(4)} \\
\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad | \\
\qquad\quad S^{(4)} \qquad\qquad\quad S^{(4)} \\
\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad | \\
\begin{matrix}{}^{(1)}NaO \\ {}^{(3)}NaO\end{matrix}\!\!>C^6H^2 - \underset{(2)}{CO} - C^6H^3 - \underset{(1)}{ONa}
\end{matrix} + 2H^2S + 3CO^2 + 3H^2O.$$

En opérant la sulfuration entre 180° et 200° on obtient des monosulfures.

Le thiosulfate de sodium agit comme un agent de sulfuration identique au soufre en se scindant en soufre et sulfite de sodium. Toutefois, les bisulfures s'obtiennent à 150° et les monosulfures à 190°.

En chauffant, vers 190°, les disulfures de phénols en présence d'une solution glycérinée de carbonate de sodium, on les transforme en monosulfures, réaction analogue à la transformation des peroxydes en oxydes.

Caractères. — Les monosulfures d'amines et de phénols sont plus solubles dans l'eau bouillante que les disulfures correspondants, lesquels sont très peu solubles.

Les sulfures phénoliques donnent des solutions alcalines très colorées. Ils sont solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther et le benzène.

Les sulfures phénoliques déplacent CO^2 des carbonates alcalins.

En solution alcaline, ils donnent, avec les métaux lourds, des sels insolubles.

Ces deux caractères les distinguent des phénols.

Avec le chlorure mercurique, ils donnent un précipité complexe où Hg échange une valence avec Cl et l'autre avec le groupe sulfure de phénol.

Les disulfures de phénol, par une oxydation ménagée avec l'acide nitrique, donnent des acides sulfoniques qu'on peut transformer en sels de magnésium facilement cristallisables et identiques aux parasulfonates obtenus directement avec les phénols.

Les monosulfures ne donnent pas d'acides sulfoniques.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Deux remarques sur la structure de la cellulose et de ses dérivés.* Note de M. **Marcel Mathieu**, présentée par M. G. Urbain.

I. D'après les travaux de Mark et Meyer, complétés et précisés par ceux de A. Andress, la maille de la cellulose est monoclinique. Les deux axes, autres que l'axe de fibre b ont des longueurs peu différentes : $a = 8,18$, $c = 7,78$. Ils sont presque normaux l'un sur l'autre; leur angle β est en effet de 84°. Le diagramme de diffraction de rayons de Röntgen que donne la cellulose présente une réflexion très intense, notée A_4 par Andress. D'après les principes généraux que l'on a jusqu'ici appliqués dans la recherche des structures cristallines par les rayons X, il est naturel de penser que les réflexions les plus intenses se produisent sur les plans réticulaires les plus chargés qui sont certainement ceux qui contiennent les anneaux quasi-plans des résidus de glucose. Ce principe est vérifié dans toutes les structures connues des sucres et des dérivés du benzène.

Si les plans des anneaux coïncident comme l'indique Andress [1] avec les plans (002), c'est-à-dire sont parallèles aux axes a et b, l'angle de diffraction de la tache A_4 sera de 11°22′. Si, au contraire, comme le propose W. T. Astbury [2], ces plans sont parallèles aux plans (200) (c'est-à-

---

[1] Andress, *Z. Phys. Chem.*, (B), **2**, 1929, p. 390; **4**, 1929, p. 190.

[2] *Nature, London*, **127**, 1931, p. 12.

dire sont parallèles à c et b), l'angle de réflexion sera de 10°50′. L'hypothèse d'Astbury aurait cet avantage de mettre en évidence une relation particulièrement simple entre la structure de la cellulose naturelle et celle de la cellulose mercerisée.

Pour choisir entre ces deux hypothèses, toute la difficulté tient dans la mesure précise de l'angle de diffraction de la tache A_4. Les deux nombres 11°22′ et 10°50′ ne diffèrent que peu par suite de l'égalité approximative des axes a et c. Nous avons résolu la difficulté en superposant sur le diagramme même de la cellulose celui de Na Cl ou de MgO. Nous avons ainsi disposé d'un repérage précis des distances sur le cliché.

Nous avons trouvé pour l'angle de réflexion qui nous intéresse la valeur $11°19' \pm 9'$, ce qui confirme l'hypothèse de Andress.

II. Nous ferons la deuxième remarque suivante : Il est important de constater que *la distance correspondant à cet angle de diffraction* 11°19′, *trouvée dans la cellulose, se conserve à peu près la même dans la plupart des dérivés de la cellulose.*

On le voit dans le tableau suivant :

	d.	Référence.
Cellulose	3,89	(1)
Cellulose mercerisée	4,03	(1)
Composé de Knecht	3,89	(2)
Composé d'addition avec l'acide perchlorique	4,43	(3)
Éther de l'acide perchlorique	4,34	(3)
Diamino-celluloses	4,01 à 4,76	(4) (voir *a*)
Méthylcellulose	4,01	(5) (6) (voir *b*)

a. Les diagrammes publiés par Hess et Trogus montrent d'une manière remarquable combien différemment la transformation chimique étudiée agit sur les différentes périodicités du réseau.

b. Interférence A_7 du diagramme de Hess, retrouvée par Mark et Susich.

Il semble naturel d'admettre que, dans tous ces composés, *les plans des anneaux de glucose restent à des distances peu variables.* On ne peut le com-

(1) Andress, *loc. cit.*

(2) Andress, *Z. Phys. Chem.*, **136**, 1928, p. 279.

(3) Andress, L. Reinhardt, *Z. Phys. Chem.*, (A), **151**, 1930, p. 426.

(4) C. Trogus et K. Hess, *Z. Phys. Chem.*, (B), **14**, 1931, p. 387.

(5) K. Hess et C. Trogus, *Z. Phys. Chem.*, (B), **4**, 1929, p. 321; (B), **9**, 1930, p. 160.

(6) Mark et V. Susich, *Z. Phys. Chem.*, (B), **9**, 1930, p. 157.

prendre que si l'on admet que *les substituants se placent toujours dans le plan de l'anneau.*

Au contraire, dans les alcali-celluloses ([1]) étudiés par G. von Susich et W. Wolf, la distance considérée comme étant celle qui sépare les plans des anneaux de glucose augmente par l'addition d'alcali.

Les molécules alcalines doivent se placer en partie *entre les plans des anneaux.*

Ces faits confirment une observation que nous avions faite antérieurement, à savoir que les modifications physiques ou chimiques affectent de manière très différente les diverses régularités de structure des dérivés fibreux de la cellulose : les unes sont peu affectées, alors que d'autres sont profondément modifiées.

GÉOLOGIE. — *Tectonique et volcanisme dans l'Ajjer* (*Sahara Central*). Note de M. **Conrad Kilian.**

Je me propose de donner ici la conclusion de recherches qui seront exposées dans un autre travail.

L'Ajjer occupe le secteur nord-oriental du Massif Central saharien et il est composé du Nord-Est au Sud-Ouest : 1° d'une zone de terrains carbonifères, dévoniens supérieurs et dévoniens moyens, segment des Pays prétassiliens; 2° d'une zone de formations du Dévonien inférieur, du Gothlandien et de l'Ordovicien, segment de l'Enceinte tassilienne, et 3° d'une zone de socle précambrien, secteur du Pays cristallin. Les reliefs principaux forment : 1° une double bande de plateaux gréseux s'allongeant grosso modo WNW-ESE, les *Tassilis de l'Ajjer* (Tassilis externes au Nord, Tassilis internes au Sud, dans ce segment de l'Enceinte tassilienne); 2° un massif de schistes cristallins et de granites, l'*Adrar de l'Ajjer* (massif du secteur du Pays cristallin), sur lequel s'appuient vers leur milieu et en leur Sud ces Tassilis.

Le volcanisme n'est pas distribué au hasard dans ce pays.

Les Tassilis de l'Ajjer présentent des plissements et accidents tectoniques importants, d'orientation souvent subméridienne avec tendance Nord-Ouest-Sud-Est, et achevés, pour le principal de leur forme, à l'époque hercynienne. Il faut citer celui vu par la Mission Foureau-Lamy entre Egelé et le

---

([1]) G. V. Susich et W. Wolf, *Z. Phys. Chem.*, (B), 8, 1930, p. 221.

Tindemt; il y existe des failles faisant décrochement vertical vers l'exaltation des plis.

J'en ai observé un autre vers l'extrémité orientale et méridionale, à Djanet. Là, les schistes cristallins et les granites sont à nu et leur affleurement dessine une avancée du Pays cristallin vers le Nord-Nord-Ouest, vers la montée d'Asakao. A l'Est, ce Cristallin supporte les Grès inférieurs (ordoviciens), à plusieurs centaines de mètres au-dessus du niveau de l'oued de Djanet; ces grès forment un plateau incliné vers l'Est, l'Edjerit, tandis qu'à l'Ouest, les Grès inférieurs presque horizontaux et comme effondrés, forment les escarpements mêmes de la rive droite de l'oued de Djanet; par suite, les escarpements de la rive gauche sont constitués par le Cristallin. Or, sur la rive droite de l'oued de Djanet j'ai observé des pointements de brèche de friction et plus au Nord, dans l'Edjeriou, j'ai touché le miroir de faille, avec, à l'Ouest, les grès surplombant le granite, la faille n'étant pas tout à fait verticale. Il y a ainsi sur le côté droit du thalweg de l'oued de Djanet, à hauteur de l'oasis, *un grand décrochement vertical* de plus de 700^{m} de dénivelée. Cet accident tectonique explique l'abondance de l'eau à Djanet et par suite la présence de l'oasis.

Vers le Sud, à In Debireu, l'oued de Djanet débouche en pays qui est cristallin de part et d'autre de la faille et l'on constate la présence d'un *volcan*, le *Tin Taoussis*, fait d'une coupole, du flanc oriental de laquelle est descendue une coulée basaltique. Celle-ci est formée par un basanitoïde, alors que la coupole est en phonolite, d'après la détermination des roches par M. A. Lacroix.

Ce volcan est d'âge très récent : son appareil est en contre-bas des plateaux gréseux très voisins, son assiette, très peu au-dessus du niveau de la plaine; sa courte coulée descend presque jusqu'au niveau actuel du thalweg de l'oued de Djanet; il est d'autre part situé manifestement sur la grande faille, simple ou multiple, décrite précédemment; il constitue ainsi le cas le plus démonstratif que j'ai observé au Sahara de *volcan, probablement pleistocène, éclos sur une vieille fracture hercynienne*.

Le groupe volcanique de l'accident tectonique de Djanet est le plus oriental que j'ai remarqué dans mes itinéraires sahariens.

Vers l'Ouest, le volcanisme est fréquent dans le Pays cristallin de l'Ajjer, où il affectionne, semble-t-il, de vieilles fractures analogues à celle de Djanet : alignements NW-SE de volcans récents dans la plaine d'Admer, notamment entre les oueds Issandjelen et Taboccat, notable développement de volcanisme, avec basalte, dans la région de Serouanout; il est

associé à une source thermale, gazeuse, bicarbonatée sodique, et à quelques témoins gréseux. Enfin il existe un développement considérable de volcanisme dans l'Adrar de l'Ajjer, où quelques témoins de grès émergent au-dessus des laves basaltiques.

De cette partie méridionale et cristalline de l'Ajjer les volcans semblent parfois remonter vers le Nord, le long de ces fractures, jusque dans les Tassilis de l'Ajjer, dans leur zone des Tassilis internes, en grès inférieurs; ainsi la région de Dider présente un beau développement de volcans qui sont installés sur les grès inférieurs.

Il n'a jamais été observé de volcanisme dans la moitié septentrionale de l'Ajjer, Tassilis externes et Pays prétassiliens, et il ne semble pas qu'il y en ait.

GÉOLOGIE. — *Contribution à l'étude de la série jurassique dans la chaîne de l'Anti-Liban et plus particulièrement dans l'Hermon* (*Syrie*). Note de M. **H. Vautrin**, présentée par M. Ch. Jacob.

Les travaux de la section géologique du Haut Commissariat de la République française en Syrie et au Liban, au cours des années 1932 et 1933, m'ont amené à étudier les massifs jurassiques de l'Anti-Liban.

Les connaissances stratigraphiques relatives aux horizons jurassiques ne comportaient jusqu'alors qu'une étude locale de F. Noetling [1] sur les séries « oxfordiennes », à Medjel Chems, du versant méridional du massif de l'Hermon. D'autre part M. Blanckenhorn [2] avait signalé, au sommet de l'Hermon, des calcaires à *Rhynchonella moravica* qu'il rapportait à des niveaux jurassiques plus élevés que ceux de Medjel Chems. Enfin L. Picart et R. Soyer [3] avaient reconnu l'existence du Jurassique dans l'Anti-Liban septentrional et décrit une coupe sans apporter de précisions paléontologiques concernant les horizons inférieurs au Séquanien.

J'ai pu relever la succession complète des formations jurassiques de l'Anti-Liban. La série décrite par F. Noetling comme oxfordienne rentre dans la cadre de cette coupe, mais elle se répartit en fait sur une étendue allant du Niveau à *Creniceras Renggeri* au Kimmeridgien. La coupe d'ensemble est la suivante :

---

(1) *Der Jura am Hermon*, Stuttgart, 1887.
(2) *Hand. reg. Geol.*, 5, Heft 18, Abt. 4, 1914, p. 15-16.
(3) *Comptes rendus*, 185, 1927, p. 656.

1. *Lias?* — Grès avec lignites, associés à des calcaires lacustres à petits Gastropodes.

2. *Bajocien? Bathonien et Callovien inférieur.* — Série calcaire, de 1200^{m} de puissance, comprenant successivement : 250^{m} de calcaires sombres, bleu ardoise, dépourvus de faune et localement dolomitisés; 600^{m} de calcaires bruns, à nodules de Schizophicées, intercalés de quelques minces lits marneux ayant fourni une faune bathonienne avec : *Pseudocidaris drograca* Lambert, *Pholadomya Bellona* d'Orbigny, *Ph. inornata* Sowerby, *Ceromya concentrica* Sowerby, *Heligmus polytipus* Deslongchamps, *H. Rollandi* Douvillé, *Rhynchonella Hopkinsi* M'Coy, *R. obsoleta* Sowerby, *Terebratula superstes* Douvillé, *T. Quillyensis* Bayle; enfin 350^{m} de calcaires clairs, gris bleu, à pâte très fine, renfermant des débris de coraux et de Brachiopodes, parmi lesquels *Rhynchonella moravica* Uhlig.

3. *Callovien supérieur.* — 5^{m} de calcaires gris, intercalés de marnes calcaires en feuillets, à : *Stepheoceras coronatum* Brugière, *Reineckeia* cf. *decora* Waagen, *Hecticoceras Rossiense* Tiess. *H. trilineatum* Waagen, *Perisphinctes* cf. *Steinmani* Par. et Bonn., *Belemnites hastatus* Blainville, *Rhynchonella moravica* Uhlig.

4. *Oxfordien.* — *a. Niveau à Creniceras Renggeri.* 20^{m} de marnes bleutées, à faune de petits Céphalopodes : *Hecticoceras tauracum* Mayer, *Lunuloceras nisoides* Spath, *Creniceras Renggeri* Oppel, *Perisphinctes bernensis* de Loriol, *Belemnites* cf. *pressulus* Quenstedt.

b. Niveau à Aspidoceras perarmatum. 15^{m} de marnes calcaires grises, avec bancs de rognons calcaires intercalés dans la partie supérieure : *Evaspidoceras Waageni* Spath, *Peltoceratoides* cf. *indicus* Spath, *Collyrites bicordata* Lesk.

5. *Lusitanien.* — *a.* 30^{m} de marnes argileuses, avec concrétions d'hématite, à *Perisphinctes orientalis* Siemiradzki, passant à des calcaires jaunâtres, intercalés de marnes à *Pholadomya Protei* Brogniart var. *parcicosta* Agassiz, *Pecten capricornus* Nœtling, *Perisphinctes* sp. (puissance 12^{m}).

b. 25^{m} de calcaires blancs, régulièrement lités en bancs de 20^{cm} et caractérisés par l'abondance de *Rhynchonella moravica* Uhlig.

6. *Kimmeridgien-Tithonique?* — Complexe de calcaires durs comprenant : à la base, 15 de calcaires massifs, cristallins, caractérisés par l'abondance des radioles de *Balanocidaris glandifera* Munster, et au sommet, 40 mètres de calcaires bruns, marneux, parfois oolithiques, à : *Pyguzonsis Nœtlingi* de Loriol, *Terebratula subsella* Leymerie, *Ceromya excentrica* Agassiz, *Natica Dido* Krumbeck, *Mytilus subpectinatus* d'Orbigny.

Cette coupe met en évidence l'existence dans l'Anti-Liban d'importantes séries d'âge oolithique inférieur. Elles correspondent sur la bordure septentrionale du socle arabique à une transgression dont les dépôts, à ce jour, n'avaient encore été signalés [1] qu'au massif du Moghara, au Nord du Sinaï, où ils revêtent un faciès à Céphalopodes, plus profond que celui des formations syriennes.

---

[1] H. Douvillé, *Mém. Ac. des Sc.*, 2e série, 54, 1916.

Les séries jurassiques constituent la majeure partie de la chaîne de l'Anti-Liban sur une longueur de 100^km. La succession stratigraphique continue du Bathonien certain au Kimméridgien ne se rencontre que dans l'extrémité méridionale, entre Arné et Medjel Chems. En s'éloignant vers le Nord, une lacune, dont l'amplitude va croissant, apparaît dans la série au-dessus du Callovien inférieur (nº 2). C'est ainsi que dans la région de Rachaya et de Yenta, les marnes du Lusitanien (nº 5), où abondent les coraux, reposent directement sur les calcaires massifs de l'Oolithe inférieur; tandis que dans l'extrémité septentrionale du massif jurassique, entre Zebdani et Sergaya, c'est le niveau supérieur (nº 6) à *Balanocidaris glandifera* qui repose par l'intermédiaire d'une brèche sur les calcaires massifs du Bathonien et du Callovien inférieur (nº 2).

GÉOLOGIE. — *Les dépôts pontiens de la Bourboule et l'âge de la faille de Choussy*. Note de MM. **P. Marty** et **L. Glangeaud**, présentée par M. Ch. Jacob.

La Bourboule est située à la limite d'un compartiment granitique surélevé et d'une fosse d'effondrement remplie par une série à éléments volcaniques, lacustres et alluviaux. Dans le sondage de Fenestre, cette *série de la Bourboule* dépasse 160 mètres d'épaisseur.

Deux gisements de plantes fossiles ont été découverts dans la ville même. Le premier est celui du souterrain Choussy. Il est d'âge miocène supérieur, ainsi que M. Boule l'a supposé et que l'a démontré une étude paléobotanique de A. Lauby.

Le deuxième gisement a fourni les plantes de la collection du musée Lecoq, à Clermont-Ferrand, qui ont été recueillies au sud de la place Choussy, mais non étudiées en détail jusqu'ici. Sa flore est, elle aussi, d'âge pontien, contrairement à l'opinion de A. Lauby, qui en faisait du pliocène.

Le niveau stratigraphique du deuxième gisement est peut-être un peu supérieur à celui du premier, car le *Cinnamomum polymorphum*, qui caractérise le Pontien dans le Massif Central, n'y existe pas ; mais la plupart des formes sont les mêmes dans les deux niveaux.

Les espèces fournies par les couches d'âge miocène supérieur de la Bourboule sont les suivantes : *Abies Ramesi* Sap., *Juniperus drupacea* Labil., *Myrica* cf. *gale* L., *Betula alba* L., *fossilis* Laur., *Castanea vesca* Gœrtn., *Fagus pliocenica* Sap.,

Quercus hispanica Rer., *Carpinus Betulus* L., *fossilis* Laur., *Juglans acuminata* A. Br., *Pterocarya denticulata* Heer, *Salix cinerea* L., *Populus tremula* L., *Ulmus Braunii* Heer, *Zelkova Ungeri* Kov., *Buxus balearica* Willd., *Daphne Gautieri* nov. sp., *Cinnamomum polymorphum* Heer, *Acer lœtum* C. A. Mey., *pliocenicum* Sap., *Acer creticum* L., *Acer Nicolai* N. Boul., *Rubus* cf., *fruticosus* L., *Gleditschia allemanica* Heer, *Punica* cf. *granatum* L., *Ombelliferae* genus., *Liquidambar europaeum* A. Br., *Fraxinus arvernensis* Laur., *Bumelia Rieufi* Marty.

Sur ces 27 espèces, 19 *se retrouvent dans la flore pontienne, à Hipparion gracile, Kaup. de Joursac* (Cantal) et dans la flore miopliocène de Varennes (lac Chambon). Par contre, les formes insulaires et thermophiles des cinérites plaisanciennes du Cantal y font défaut.

Les résultats de l'étude paléobotanique concordent d'une façon complète avec les observations effectuées sur le terrain. Les couches du souterrain Choussy pendent d'environ 15° vers le Sud. Étant donné leur plongement, elles doivent passer au sud de la place Choussy, à quelques mètres au-dessous du niveau qui a fourni les fossiles du musée Lecoq. Les observations stratigraphiques, paléobotaniques et pétrographiques montrent ainsi que les gisements à plantes appartiennent à une même formation d'âge miocène supérieur.

L'examen des six sondages de la Bourboule nous amène à placer les couches fossilifères à la partie supérieure de la formation qui a remblayé la fosse d'effondrement de la Bourboule et non à sa partie inférieure, comme l'admettait A. Lauby. *La série de la Bourboule* est donc en grande partie d'âge miocène supérieur; il est possible que les sables et arkoses, avec débris de basalte roulé, qui forment la base de la série de la Bourboule, soient d'âge antépontien.

La coupe géologique, établie au moyen de ces sondages et des observations de surface, montre d'une façon incontestable que le plan rocheux situé derrière l'établissement correspond bien à un miroir de faille conformément à l'opinion d'Aug. Michel-Lévy et de Ph. Glangeaud, et non à une cheminée d'explosion comme l'admet M. Baulig.

Nous pouvons aussi préciser que la fosse de la Bourboule a commencé à s'affaisser avant et a continué à descendre pendant le dépôt des couches pontiennes. La faille principale de la Bourboule (faille hydrothermale de Choussy) limitant au nord-ouest de cette fosse, a continué à jouer, après le dépôt de la série en question jusqu'au début du pliocène.

La formation de Fenestre située au sud-est de la Bourboule, qui est constituée par des cinérites, des argiles à diatomées avec débris rhyoli-

tiques, trachytiques et basaltiques, paraît aussi intéressée par cette dislocation.

Par contre, les coulées plus élevées de Charlannes, basaltiques et andésitiques (Pliocène moyen ?) ne sont pas affectées par les Failles de Choussy, du Fouhet et du Charlet, qui leur sont antérieures.

GÉOPHYSIQUE. — *Mesures simultanées de la teneur en ozone des basses couches de l'atmosphère à Jungfraujoch et à Lauterbrunnen.* Note de MM. **Daniel Chalonge**, **F. W. Paul Götz** et **Étienne Vassy**, présentée par M. Ch. Fabry.

Ces mesures ont été faites par la méthode spectroscopique : on photographiait au moyen d'un spectrographe à prisme objectif et à optique de quartz le spectre continu d'un tube à hydrogène placé à des distances comprises entre 300^m et 1800^m. Nous étions deux groupes indépendants (Chalonge, Vassy et Barbier pour le premier, Götz et Maier-Leibnitz pour le second) et nous opérions simultanément les uns à Jungfraujoch (altitude de l'Observatoire, $h = 3450^m$, pression moyenne, $p = 505^{mm}$), les autres à Lauterbrunnen ($h = 800^m$, $p = 690^{mm}$).

Dans le tableau suivant, x est l'épaisseur d'ozone contenue dans 1^{km} d'air sous la pression de 760^{mm}, exprimée en centimètres d'ozone pur dans les conditions normales. Les nombres déterminés par le premier groupe sont indiqués par un astérisque.

Date (août 1933).	18.	19.	21.	23.	24.	25.	26.	27.	28.	29.	30.	31.
					$x \times 10^5$:							
Lauterbrunnen......	14*	16*	11	26	19	20	–	–	15*	14*	18*	19*
Jungfraujoch........			27*	–	35*	25*	33	24,24*	35	33		

Bien que nos mesures ne portent que sur un nombre de jours restreint, elles semblent indiquer que la concentration de l'ozone augmente avec l'altitude dès le niveau du sol,

Des comptes rendus plus détaillés seront publiés dans d'autres Recueils.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Sur le magnétisme des basaltes d'Alsace.* Note [1] de M. **J. Rothé**, transmise par M. Ch. Maurain.

Trois pointements de basalte tertiaire sont connus en Alsace : deux d'entre eux traversent les terrains secondaires des collines sous-vosgiennes, le troisième au contraire apparaît en filon dans les roches cristallines [2]. Il m'a paru intéressant de les étudier au point de vue magnétique. Pour chaque région j'ai tracé les cartes d'anomalies en utilisant le variomètre de Schmidt. En raison des variations rapides de l'élément mesuré, les stations ont été souvent rapprochées à 2 ou 3^m l'une de l'autre.

Le basalte de Gundershoffen apparaît au milieu des marnes liasiques et affleure sur quelques mètres au fond d'une carrière. L'étude magnétique montre une anomalie *négative* de la composante verticale dépassant 900 gammas. Cette anomalie se répartit à l'intérieur d'une ellipse dont les axes ont les dimensions très réduites de 90 et 70^m; les isanomales ont une allure très régulière jusqu'au centre. L'interprétation géophysique conduit à conclure à l'existence d'un filon vertical ou presque vertical, étant donné la symétrie des courbes. Ce filon présente un pôle Nord vers le haut. Ce fait étonnant au premier abord a été constaté également dans plusieurs régions de basaltes tertiaires, en Saxe et au Kaiserstuhl, dans la plaine du Rhin au voisinage de Fribourg. G. Meyer [3] a montré que dans cette dernière région les sommets topographiques sont des pôles Nord magnétiques. Ce fait ne me paraît pas s'expliquer d'une façon formelle par un changement de l'axe magnétique depuis la solidification.

Le deuxième pointement, aux environs de Riquewihr, se traduit de manière différente au point de vue magnétique. La carrière et ses environs immédiats correspondent à une *anomalie positive* de la composante verticale d'environ 400 gammas. Mais en bordure et dans deux zones très restreintes de quelques mètres de diamètre, on observe des minima accentués, dépassant 1000 gammas, de l'ordre par conséquent du minimum observé à Gundershoffen. En comparant les résultats obtenus sur ce premier gisement. on est conduit à admettre qu'à Riquewihr la carrière

---

(1) Séance du 26 mars 1934.

(2) G. Linck, *Mitt. der Comm. für die Geol. Landesuntersuchungen von Elsass-Lothringen*, Strasburg, **1**, 1888, p. 49-68.

(3) *Berichte der Freiburger Naturf, Ges.*, Fribourg, **12**, 1902, p. 134.

représente l'épanchement d'une masse de basalte ayant pris un magnétisme positif alors que les minima observés sur les bords correspondent aux cheminées d'accès qui se comportent, ici encore, comme des aimants verticaux présentant des pôles Nord vers le haut; le pointement de Gundershoffen est réduit à cette seule cheminée. Ces gisements présentent donc les mêmes caractéristiques physiques que ceux du Kaiserstuhl dont ils sont contemporains et sans doute en relation en profondeur. A Orbey le filon est actuellement invisible; mais il est possible de le tracer magnétiquement grâce à la différence d'aimantation du basalte et des roches encaissantes. Les basaltes d'Alsace, en effet, ont une susceptibilité magnétique considérable. Les mesures effectuées à la balance de Curie conduisent à des valeurs de l'ordre de 2000 à 4000×10^{-6}, alors que les roches secondaires ont un magnétisme presque nul et que le granite d'Orbey même est, suivant sa constitution, 50 à 100 fois moins magnétique que le basalte, dont les grains de magnétite, particulièrement nombreux, peuvent être facilement séparés à l'aimant.

J'ai déjà signalé que la méthode de calcul dite des pôles d'aimants de Nippoldt permet d'expliquer la forme des anomalies observées au voisinage de pointements ophitiques des Landes. La succeptibilité magnétique de l'ophite est de 3360 à 3480×10^{-6}. L'existence de maxima et de minima de part et d'autre du gisement montre que ces ophites pyrénéennes se comportent magnétiquement comme des aimants *horizontaux*. L'inclinaison de leur axe, fonction du rapport des valeurs absolues du maximum et du minimum, est faible. L'ophite apparaît bien ainsi comme *emballée* dans le Trias encaissant et sans relation avec la profondeur. Au contraire appliquée aux basaltes d'Alsace la méthode de Nippoldt montre qu'il s'agit bien de cheminées de remplissage verticales.

Signalons encore qu'en examinant les différentes couches tertiaires d'Alsace dont le magnétisme est généralement faible, nous avons trouvé un horizon de calcaire grisâtre dont la susceptibilité est de l'ordre de celle des basaltes ($\gamma = 600 \times 10^{-6}$). Il s'agit de couches rapportées au Chattien, rencontrées dans le forage de Geiswasser (Haut-Rhin) à 235^{m} de profondeur. Cette forte valeur est due à une concentration anormale de magnétite qu'on peut attribuer, étant donné la proximité du centre éruptif, visible aujourd'hui, du Kaiserstuhl, au produit d'une érosion active d'un appareil volcanique analogue à ce massif.

PALÉOBOTANIQUE. — *Sur les modifications forestières flandriennes de la région parisienne*. Note (¹) de M. **Georges Dubois** et Mme **Camille Dubois**, présentée par M. Ch. Barrois.

Les tourbières de Bresles et de Sacy-le-Grand (Oise) nous ont livré des tourbes suffisamment riches en pollens pour permettre leur analyse pollinique dont nous présentons les résultats généraux. Toutes deux sont tourbières de pied de côte, logées en des cuvettes de débordement de l'Oise et de son affluent le Thérain.

La *tourbière de Bresles* déverse son eau par la Trye dans le Thérain, au pied du Mont César, près Beauvais. Le cours de la Trye ayant été rectifié, le niveau d'eau du marais de Bresles s'est abaissé d'environ 2^m et l'exploitation de la tourbe se fait à l'air libre en petites carrières. La tourbe que nos sondages ont traversée sur une épaisseur maximum de $4^m,25$, est riche en coquilles limniques; elle est parfois remplacée par des lits pulvérulents de calcaire lacustre, quelquefois ocreux; elle est surtout formée de débris de Cypéracées et contient à quelques niveaux des pollens de *Typha* et spores de *Sphagnum*. La fréquence des pollens forestiers offre un maximum très marqué vers la base de la tourbe et ce maximum coïncide très nettement avec celui du pollen de Pin; elle diminue par la suite pour être presque nulle au sommet de la masse tourbeuse.

L'analyse pollinique traduit la succession forestière suivante : au début pinède avec peu de Bouleau et de Chêne et, fait digne d'attention, c'est un Pin à grands pollens (vraisemblablement *P. montana*) qui forme le fond principal de la pinède, en compagnie de quelques *P. silvestris*. Le Bouleau régresse, puis aussi la pinède, au profit de la chênaie mixte avec Chêne généralement prépondérant, Orme fréquent, Tilleul rare; à côté d'eux demeure un Pin, le seul *P. silvestris*. L'Aulne est rare et sporadique. Le Coudrier manifeste sa présence dès la poussée de la chênaie avec un léger maximum aussitôt que la chênaie est bien établie.

La *tourbière de Sacy-le-Grand* s'étale devant Pont-Sainte-Maxence, en bordure de la vallée de l'Oise. Elle est demeurée inondée presque jusqu'à sa surface. La tourbe que nous avons traversée sur une épaisseur maximum $2^m,90$, est surtout formée de restes de Cypéracées, Graminées, Typhacées;

(¹) Séance du 9 avril 1934.

les spores de *Sphagnum* y sont abondantes à différents niveaux. La fréquence des pollens forestiers suit des variations assez voisines de celles que nous avons enregistrées à Bresles.

C'est aussi la pinède qui se montre tout d'abord avec un seul Pin à grands pollens. Puis la chênaie mixte s'installe, formée surtout de Chêne, tandis que le Pin régresse lentement. Une poussée de Coudrier précède la progression de la chênaie mixte. Le Bouleau, l'Aulne, le Hètre, font quelques apparitions sporadiques et désordonnées. L'Épicéa se présente à l'état de rareté à la partie inférieure de la tourbe.

Ainsi, *les deux tourbières*, éloignées l'une de l'autre d'une vingtaine de kilomètres, traduisent, avec quelques variations locales, une histoire forestière assez homogène qui est bien celle de la silve environnante, car l'un des niveaux de tourbe de Bresles, riche en pollens de Pin, s'est montré également riche en débris de bois de Pin, dont le lieu d'origine ne saurait être excessivement lointain.

Par comparaison avec les données acquises en Europe septentrionale et centrale, ainsi que dans les Vosges, nous résumerons cette histoire forestière comme suit :

1° Flandrien inférieur = Tardiglaciaire (période subarctique ou préboréale de Blytt-Sernander) : *Pinède avec peu de Bouleau et de Chêne;* 2° Transition du Flandrien inférieur au Flandrien moyen (période boréale de Blytt-Sernander ou xérothermique de Gaussen) : *Défervescence de la pinède, progression de la chênaie, poussée plus ou moins nette du Coudrier;* 3° Flandrien moyen et supérieur = Néolithique et postnéolithique (périodes atlantique, subboréale et subatlantique de Blytt-Sernander, xérothermique et mésohygrothermique de Gaussen) : *Règne de la chênaie, plus ou moins exclusif* (sans développement marqué du Hêtre au moins jusqu'à la fin de la période de tourbification).

PALÉOPROTISTOLOGIE. — *Sur un Foraminifère* siliceux *fossile des diatomites miocènes de Californie :* Silicotextulina diatomitarum *n. g., n. sp.* Note de M. **Georges Deflandre**, présentée par M. M. Caullery.

Depuis un demi-siècle, les diatomites n'ont guère été étudiées que par des spécialistes, attachés surtout à la recherche des espèces nouvelles ou curieuses de Diatomées, et c'est ce qui explique la succession des découvertes faites en ces derniers temps dans ce matériel assez neuf.

Je signalerai dans cette Note la présence d'un *Foraminifère à test siliceux*, trouvé simultanément dans plusieurs diatomites miocènes de Californie (San Bernardino, Los Angeles, Santa Monica, Redondo, San Pedro, Purissima Hill). Cette forme, que je désignerai sous le nom de *Silicotextulina* n. g. *diatomitarum* n. sp., est bâtie sur le plan des *Textularia* (ou des *Gümbelina*) : le proloculum, sphérique, est suivi de deux rangées de chambres alternes opposées, portant des perforations plus ou moins tubulées localisées sur la partie la plus externe.

L'organisme se présente sous un aspect identique dans les matériaux bruts (Redondo, Purissima Hill), désagrégés seulement par l'eau pure, et dans les préparations faites après traitement aux acides, selon les méthodes classiques des diatomistes (qui ne laissent subsister que la silice). Ceci a permis d'utiliser la documentation acquise durant l'étude des préparations définitives, où les organismes, lavés, tamisés et concentrés par divers procédés, sont, quoique rares, infiniment plus faciles à trouver que dans le matériel brut.

Les seuls Foraminifères siliceux bien connus actuellement ont été réunis dans une sous-famille des Lituolidés : les *Silicininæ* (Heron-Allen et Earland, 1930) [1]. Leur test, agglutinant, est composé d'un ciment siliceux, reliant des particules siliceuses minérales et des Diatomées.

La texture du test de *Silicotextulina* est différente et tout à fait homogène. Diverses raisons, dont je n'exposerai ici que les principales, font repousser l'idée d'un test silicifié secondairement : *a*. l'aspect est immédiatement très différent de celui des Foraminifères silicifiés, qui me sont bien connus; *b*. *Silicotextulina* ne correspond, morphologiquement, à aucun Foraminifère calcaire décrit; *c*. les parties les mieux conservées sont les proloculums; les chambres les plus grandes, rares, sont minces et paraissent fragiles : c'est le contraire qui se produit chez les spécimens calcaires silicifiés secondairement; *d*. la présence simultanée de la même espèce dans six diatomites différentes, à l'exclusion de tout autre Foraminifère à test siliceux, ne peut s'expliquer que pour une espèce siliceuse originellement, d'autant plus que, dans d'autres diatomites de Californie, des Foraminifères (calcaires) de divers genres et familles, en parfait état de conservation,

---

(1) Trois genres sont connus avec certitude : *Miliammina* Heron-Allen et Earland (récent et fossile), *Silicosigmoilina* Cushman et *Rzehakina* Cushman (tous deux fossiles). On a signalé aussi un test silicieux chez des Miliolines des grands fonds (Brady, 1879), et chez quelques *Spirillinidæ* paléo- et mésozoïques.

ont été étudiés, parfois au milieu de Diatomées, Radiolaires et Silicoflagellés également bien conservés.

La proportion très grande des proloculums découverts, vis-à-vis des chambres isolées ou groupées, ainsi que la fragilité de ces dernières augmentant avec leurs dimensions, semblent indiquer une décroissance de la teneur en silice depuis le proloculum vers les chambres successives, ce qui parlerait en faveur d'une constitution chitino-siliceuse du test.

La structure du test est celle des *Textulariidæ* et des *Heterohelicidæ*, en tant qu'arrangement des chambres. Une forme microsphérique m'a montré un cas de pseudomorphisme semblable à celui décrit par E. Lacroix chez *Textularia concava* var. *heterostoma* : la première chambre (impaire) est désaxée et de taille inférieure à celle du proloculum. Les Foraminifères siliceux signalés plus haut (*Silicininæ*) ont une structure toute différente, car ils sont bâtis sur le plan des Miliolines.

La disposition des perforations des chambres de *Silicotextulina* ne correspond pas à ce qui se voit chez les *Textulariidæ*, dont le test arénacé est perforé et recouvre une membrane chitineuse anhyste non perforée (E. Lacroix). Si l'on se tourne du côté des *Heterohelicidæ*, en particulier vers *Gümbelina*, la ressemblance avec *Silicotextulina* est plus grande, mais les *Gümbelina* portent des perforations sur toute la surface libre des chambres. En outre, les *Gümbelina* épaississant leurs parois avec l'âge, on devrait trouver des *Silicotextulina* à parois silicifiées épaisses, ce qui n'est pas.

Je crois donc pouvoir conclure que *Silicotextulina diatomitarum* est un *Foraminifère perforé, à test originellement siliceux*, ou peut-être chitino-siliceux.

Certains des Foraminifères à ciment et matériaux siliceux (*Silicininæ*) sont, par leur forme et leur texture, semblables à des genres calcaires dont ils constituent des isomorphes : ils sont actuellement considérés comme des cas de convergence. Je ne crois pas, pour le moment, que cette hypothèse phylogénique pourra être appliquée à *Silicotextulina*, isomorphe siliceux de *Gümbelina*, lui-même isomorphe calcaire porcellané des *Textularia* chitino-arénacés.

Diverses raisons, que j'exposerai dans un prochain Mémoire, et sur lesquelles je ne puis m'étendre ici, appuieraient plutôt l'hypothèse d'une évolution divergente (forme ancestrale et matériel de construction substitué), ainsi que cela semble être le cas pour les Miliolines des grands fonds étudiées par Brady (*Challenger*).

BOTANIQUE. — *Sur les Algues cariantes du groupe des* Cyanophycées *à propos d'observations nouvelles faites au Lac de Marinet, dans le massif de Chambeyron (Basses-Alpes).* Note (¹) de M. **Léon Moret**.

L'existence d'Algues cariantes, ainsi que les manifestations de leur activité biologique, ont été signalées de longue date dans la plupart des grands lacs jurassiens et savoisiens, et à leur étude sont attachés, entre autres, les noms de Braun, Forel, Kirchner, Chodat, Wesenberg-Lund, Le Roux.

Dans tous ces lacs, les petites touffes algueuses, formées surtout de *Schizothrix* et de *Rivularia*, sont à la fois *cariantes et incrustantes*. Tout se passe comme si, pour vivre, l'Algue décomposait le bicarbonate de Ca contenu en dissolution dans l'eau pour s'emparer du CO^2; ce faisant, elle libère le carbonate neutre insoluble qui se fixe sur les touffes, ou à leur voisinage, en déterminant des concrétions cérébroïdes spongieuses, les *tufs lacustres* (²). Mais pendant ce temps, en profondeur, l'Algue, par un processus de décomposition crayeuse encore mal élucidé, attaque son substratum. Lorsque, par suite d'actions mécaniques ou autres, les pierres ont été débarrassées de leur croûte tufeuse et crayeuse, leur surface se montre creusée de nombreux et capricieux méandres, ce sont alors des *galets sculptés*.

De telles Algues incrustantes et cariantes ont été reconnues par M. Langeron (³) dans la plupart des tufs contemporains qui encombrent les résurgences du Jura français et qu'elles contribuent à former.

J'ai moi-même retrouvé dans certains cours d'eaux des environs d'Annecy et en particulier dans le Fier, aux Iles, de très belles concrétions tufeuses à *Rivularia hæmatites* déterminant des phénomènes analogues à ceux observés dans les lacs.

Mais le phénomène de la sculpture des roches n'avait jamais été signalé, à ma connaissance du moins, dans les lacs alpins d'altitude.

C'est au lac de l'Ascension (2304^m) dans le massif de Pierre-Eyrautz

---

(¹) Séance du 9 avril 1934.

(²) En réalité, le phénomène est plus complexe et il est possible que des bactéries interviennent dans la précipitation du calcaire (voir à ce sujet A. Pascher, *Die Süsswasser Flora Deutschlands, Œsterreich und der Schweitz*, Heft 12; *Cyanophyceae*, par L. Geitler, Iéna, 1925, p. 43).

(³) *Bull. de la Soc. d'Histoire naturelle d'Autun*, 15, 1902, p. 3.

(Hautes-Alpes) et surtout au lac de Marinet (2535^m) en Haute-Ubaye, que ce phénomène m'est apparu récemment avec une ampleur insoupçonnée.

Dans ce dernier lac, tous les blocs et galets de calcaires (Trias, Néocrétacé) situés dans la zone d'oscillation du plan d'eau (au total, 3^m environ), sont profondément attaqués. En septembre dernier, ceux qui étaient à sec montraient des *guillochages* en cupules irrégulières très caractéristiques ([1]) à patine grisâtre formée d'Algues desséchées.

Quant aux blocs immergés, leur *surface guillochée était uniformément recouverte par un feutrage organique* très dense, d'un vert sombre, véritable « couverture biologique » au sens de L. Léger ([2]).

M. Frémy, qui a bien voulu se charger de la détermination des éléments de ce feutrage, y a reconnu surtout des filaments de *Calothrix parietina*, Cyanophycée dont les propriétés cariantes n'avaient pas encore été suffisamment mises en évidence.

Il est d'ailleurs important de remarquer que ces Algues semblent être *uniquement cariantes*, car il n'y a *pas ici le moindre dépôt calcaire*.

J'attribue cela, jusqu'à nouvel ordre, au fait que l'eau du lac de Marinet doit posséder une minéralisation assez faible. En effet, le bassin de ce lac, creusé dans des roches siliceuses (quartzites, grès et andésites du Permo-Trias), n'est alimenté que par des sources sous-lacustres issues des petits glaciers expirants de Marinet tout proches.

De plus, situé à une altitude élevée, en plein Nord et dans une région où de magnifiques sols polaires (sols polygonaux et rayés) témoignent d'une température moyenne assez rude, ce lac doit rester gelé pendant la plus grande partie de l'année. Il s'ensuit que les conditions se montrent assez peu favorables à la dissolution du calcaire, source habituelle d'acide carbonique pour nos Algues.

Et c'est pourquoi cette observation pourra peut-être projeter un peu de lumière sur la genèse du phénomène. Il est certain, tout d'abord, que l'attaque du calcaire par les Algues, phénomène primordial, procède sur toute la surface des galets sculptés, puisque le revêtement algueux se montre aussi bien sur les parties en relief que dans les creux ([3]). Dès lors, il

---

([1]) Dont je publierai ultérieurement des photographies.

([2]) *Proc.-Verb. Soc. Dauphinoise d'études biologiques*, 205, 4 janvier 1933, p. 133. Ces observations ont été faites en compagnie de M. M. Gignoux.

([3]) Certains sillons, plus étendus que les autres, peuvent être utilisés comme voies de cheminement par les larves, ils prennent alors l'aspect de traînées claires où la

semble que l'on puisse assimiler ce processus à une sorte de *dissolution lente*, telle celle d'un caillou calcaire plongé dans un acide étendu, où les propriétés physiques de la roche (différences de compacité, joints de stratification, etc.) ou chimiques (présence dans le calcaire d'impuretés plus ou moins solubles, silice, dolomie, etc.) règlent seules la progression de la dissolution (1). L'Algue aurait donc, en ce cas, une sorte d'action corrosive mystérieuse, et, peut-être, suivant l'ingénieuse hypothèse déjà envisagée par Chodat, ne trouvant pas dans l'eau le calcaire auquel elle emprunte le CO^2, s'adresse-t-elle directement ici à celui de son support.

Ajoutons enfin que si ces petites Algues sont intervenues dans l'édification de certains sédiments géologiques (tufs, travertins), il est non moins certain qu'elles jouent un rôle dans la glyptogenèse puisque, avec le temps, les galets attaqués peuvent être réduits en bouillie, et que, en tout cas, cette carie facilite singulièrement chez les blocs émergés l'action des agents externes.

PHYSIOLOGIE. — *Sur le mécanisme de production de l'effet sympathique. Les phénomènes de libération.* Note de M. **Georges Ungar**, présentée par M. Achard.

Il est prouvé, par un grand nombre de faits, que l'effet obtenu par l'excitation d'un nerf sympathique ou par l'administration d'une même dose d'adrénaline est loin d'être toujours identique dans un territoire donné. Les résultats d'une excitation électrique ou pharmacodynamique peuvent varier depuis l'inhibition jusqu'à la contraction, en passant par l'effet nul. L'étude des conditions qui modifient l'action du sympathique peut nous renseigner sur les mécanismes qui y sont mis en jeu.

Nous avons étudié particulièrement deux de ces conditions : les phénomènes dits *inversion d'action* et *effet paradoxal*.

a. L'inversion d'action de l'adrénaline et de l'excitation sympathique a été découverte par Dale, en 1906 (2). Cet auteur a montré que chez les

---

roche est à nu. Ce rôle des insectes dans la genèse des galets sculptés est généralement admis par les auteurs qui ce sont occupés de ce passionnant problème. Mais on voit qu'il est ici sécondaire.

(1) Phénomène qui n'est pas sans analogie, du moins quant à ses résultats, avec celui de la formation des « lapiaz » chez les roches calcaires.

(2) *Journ. of Phys.*, 34, 1906, p. 163.

animaux soumis à l'influence de l'ergotoxine, l'adrénaline ou l'excitation du splanchnique détermine, à la place de l'effet hypertensif habituel, une hypotension artérielle. Les mêmes effets ont pu être obtenus par l'ergotamine, la yohimbine, etc. On a montré également que ces substances inversent la plupart des effets sympathiques : la vasoconstriction est convertie en vasodilatation, l'inhibition intestinale en contraction, etc.

Nous avons étudié, en collaboration avec J. Tinel ([1]), l'effet de cette inversion d'action sur la circulation encéphalique. On sait que l'effet sympathique est très variable dans ce domaine : il se fait tantôt dans le sens d'une vasoconstriction, tantôt dans celui d'une vasodilatation, mais il est toujours peu intense et souvent nul. Or, après administration d'une substance sympathicolytique, l'adrénaline ou l'excitation du sympathique cervical provoque toujours une vasoconstriction marquée, comparable à celle qui se produit normalement dans les autres territoires. Nous avons pu montrer par la suite que cette vasoconstriction était un phénomène actif et nullement tributaire de l'hypotension générale concomitante ([2]). Le phénomène est même indépendant dans une certaine mesure de l'inversion, car il se produit pour des doses qui modifient encore peu l'effet de l'adrénaline sur la pression artérielle générale ([3]).

b. L'effet paradoxal consiste en une augmentation de la sensibilité à l'adrénaline d'un organe privé de ses connexions avec le ganglion sympathique correspondant. Le phénomène a été particulièrement étudié au niveau de l'iris, mais il semble général à tous les organes innervés par le sympathique. Nous avons pu constater ainsi que la section préalable du sympathique cervical permet un certain degré de vasoconstriction cérébrale adrénalinique.

Nous interprétons l'effet sympathique constaté au niveau de la circulation encéphalique à la suite de l'inversion pharmacodynamique ou de l'énervation comme une sorte de libération d'un mécanisme périphérique. Les organes innervés par le sympathique semblent en effet susceptibles de fonctionner d'une façon autonome et la section du nerf, loin de déterminer des phénomènes de déficit, augmente au contraire la réactivité des organes aux stimuli humoraux.

Une étude approfondie du mécanisme périphérique nous a montré que tout se passe comme si toute fibre lisse avait la possibilité de réagir à la

---

([1]) *C. R. de la Soc. Biol.*, **112**, 1933, p. 758.

([2]) *C. R. de la Soc. Biol.*, **112**, 1933, p. 1284.

([3]) G. Ungar et M. Eck, *C. R. de la Soc. Biol.*, **114**, 1933, p. 459.

stimulation sympathique par une contraction ou par une inhibition. On sait en effet que les petites doses d'adrénaline produisent généralement un effet opposé à celui des doses moyennes et fortes.

Chaque fibre musculaire lisse posséderait donc un appareil récepteur moteur et un appareil récepteur inhibiteur. La fibre nerveuse sympathique aboutit à cette double terminaison et conduit le même influx aux deux récepteurs, de même que l'adrénaline agit sur les deux. Le fait que dans les conditions normales l'un des effets du sympathique ou de l'adrénaline l'emporte sur l'autre s'explique par une différence de sensibilité des appareils récepteurs à ces stimuli. Lorsque la sensibilité de l'appareil moteur est notablement plus grande que celle de l'inhibiteur, il se produit une contraction musculaire franche. C'est le cas des artères de l'aire splanchnique. Dans le cas exactement opposé de la musculature intestinale, l'appareil inhibiteur est notablement plus sensible que l'appareil moteur. Or l'inactivité relative de l'effet sympathique dans un certain nombre de domaines, en particulier dans la circulation encéphalique, serait due à ce que la sensibilité des deux récepteurs est à peu près égale. On comprend donc que l'excitation simultanée des deux appareils amène la neutralisation des deux effets. Raymond-Hamet pense que le mode d'action des substances sympathicolytiques consiste en une paralysie de la substance réceptrice sur laquelle l'action de la dose moyenne d'adrénaline prédomine habituellement (¹). Cette paralysie a pour résultat de libérer l'effet contraire. Nous proposons le terme « libération » pour tous les cas où une modification de sensibilité des appareils périphériques (par suppression de l'un d'eux ou par interruption du contrôle central) fait apparaître un effet sympathique nouveau. Ce terme s'applique donc à l'inversion d'action, à l'effet paradoxal, mais surtout aux cas où l'effet habituel est nul et où l'on arrive à produire une action sympathique typique. Nous ne connaissons de ces cas que la circulation encéphalique actuellement, mais leur nombre doit être beaucoup plus grand.

Nous pensons pouvoir conclure que l'effet sympathique global, constaté lors de l'excitation d'un nerf ou de l'administration d'adrénaline, se compose de deux éléments opposés. L'effet obtenu est la somme algébrique de ces deux composants. L'effet resté latent peut être libéré dans certaines conditions parmi lesquelles nous avons étudié jusqu'ici l'inversion pharmacodynamique et l'effet dit paradoxal.

(¹) *Arch. intern. de Pharmacod.*, 43, 1932, p. 297.

BIOCHIMIE. — *Activité trophique de la cellule mammaire en période de repos fonctionnel.* Note [1] de M. **Maurice Piettre**, présentée par M. Ch. Achard.

On sait, en économie rurale, qu'il est de règle de laisser reposer les femelles laitières avant chaque nouvelle gestation, la sécrétion lactée s'arrête rapidement, cependant la glande ne reste pas inactive et excrète une sérosité tout à fait différente du lait, appelée cire ou miel.

L'étude de cette sécrétion et plus particulièrement des substances protéiques qu'elle renferme met en lumière un aspect nouveau de l'activité de la cellule mammaire.

I. C'est une substance blonde, le plus souvent ambrée, onctueuse, perdant rapidement son eau pour se transformer en écailles ou paillettes, de saveur fade, de réaction très légèrement alcaline au tournesol sensible, marque Gallois ($pH = 6,85$), de densité moyenne $D = 1,041$.

L'extrait sec oscille autour de 32 pour 100, presque uniquement composé de substances protéiques, cendres très faibles, alcalines, avec parfois des traces de phosphates de CaO.

La composition chimique est totalement différente de celle du lait.

Il ne contient pas, en général, de caséine véritable ou seulement, dans certains cas, de petites quantités, car la teneur en P organique, non lipidique, ne dépasse guère alors 0,15 pour 100.

La grosse masse des substances protéiques coagule en bloc, par la chaleur, comme le blanc d'œuf.

Absence ou seulement traces de phosphates de chaux. Teneur en chlorures ($NaCl$) 0,35 pour 100 en moyenne; lactose 1 pour 100 environ.

Beurre, en proportion assez variable suivant les animaux, de 1 à 1,5 pour 100; mais nous avons démontré [2] que la butyrisation des graisses n'est pas spéciale au tissu mammaire. Présence d'acides amidés.

II. Nos recherches ont porté tout spécialement sur la séparation et la caractérisation des substances protéiques, à l'aide de la *méthode à l'acétone* adaptée à cette fin.

Le « miel » est séché sur vide sulfurique, puis broyé très finement et

---

[1] Séance du 9 avril 1934.

[2] *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 614.

épuisé à froid par de l'éther sec qui, pratiquement ici, enlève la totalité des matières grasses.

On pèse 7^g de poudre qu'on laisse gonfler et se disperser lentement dans 100^{cm^3} d'eau distillée. On obtient une liqueur plus ou moins louche, laiteuse, de réaction très légèrement alcaline. Sur de petites quantités ($0^{cm^3},5$) on détermine, à l'aide d'HClN/10, l'optimum de floculation des protéines insolubles, et l'on précipite avec HClN/10 la totalité de ces protéines.

Le floculat blanc, grenu, parfois légèrement grumeleux s'il y a de petites quantités de caséine, contrôlables par le dosage du P, est séparé par centrifugation puis lavé trois fois. Il est constitué par une protéine voisine de la *sérum-globuline*.

La liqueur est alors refroidie à 0°, puis précipitée par un égal volume d'acétone à — 5°. On centrifuge rapidement à froid, et reprend par 100^{cm^3} d'eau distillée. Il se sépare de gros flocons gris blanchâtre s'agglomérant très vite et se déposant en une masse sirupeuse que l'on isole par centrifugation, lave et sèche sur vide sulfurique.

On peut également l'isoler, *sans acétone*, par dialyse contre eau, glycérine ou sucre, à la chambre froide.

Cette protéine, aussitôt après sa floculation, donne lieu, comme la *myxoprotéine* du sérum sanguin, au phénomène de la synérèse. Elle est également très faiblement soluble dans l'eau pure, mais se disperse aisément dans les solutions de sels neutres, de concentration moyenne par exemple (NaCl à 9 pour 1000).

Après deux ou trois nouvelles précipitations acétoniques à froid, suivies de reprises par l'eau, il reste en solution une *albumine* vraie qui, isolée par dessiccation sur vide sulfurique, donne de belles paillettes incolores ou le plus souvent légèrement teintées en rose, contenant CaO; $\alpha_D = -48°$, en moyenne.

Dans les différents produits étudiés, la *myxoprotéine* s'est toujours montrée comme la plus importante en poids. Quant à l'albumine, les variations sont très grandes; dans certaines « cires », on n'a pu en isoler que des traces. Le tableau suivant donne une idée des teneurs en ces protéines.

	Pour 7g de cire dégraissée		
	globuline.	myxoprotéine.	albumine.
Nos 1 (race vendéenne) 7 ans	1,82	3,21	0,65
3 (race normande) 5 ans	1,25	3,9	0,47
7 (race normande) 8 ans	2,31	2,8	0,88
8 (race charollaise) 6 ans	1,72	3,05	0,65
10 (race normande) 5 ans	2,11	2,76	0,47

Composition élémentaire pour 100 (moyennes) *après dessiccation à* 105-107° :

	C.	H.	N.	S.	CaO.
Globuline	51,4	6,7	14,5	0,7	–
Myxoprotéine	49,2	7,3	14,3	1,0	–
Albumine	50,7	7,0	15,1	1,3	0,11

Conclusion. — Après l'arrêt de la sécrétion lactée, la mamelle manifeste donc une activité spéciale, marquée par une sécrétion parfois très abondante, extrêmement riche en substances protéiques.

La méthode à l'acétone permet de séparer, en proportions d'ailleurs variables suivant les sujets, des protéines très voisines sinon identiques à celles du sérum sanguin.

Parmi celles-ci, une *myxoprotéine*, la plus abondante, semble être à l'origine des deux autres par un processus chimique de condensation encore inconnu, mais indiqué par la teneur moindre en carbone, processus commandé par la cellule mammaire et essentiellement variable.

L'ensemble de ces recherches montre, pour la première fois, qu'à côté de l'*activité fonctionnelle* (élaboration des composants du lait), la cellule mammaire possède une activité plus générale de caractère indifférent, que nous appellerons *activité trophique*.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Recherches sur la pression osmotique et sur le poids moléculaire des hémocyanines.* Note de M. et Mme **Gilbert S. Adair** et M. et Mme **Jean Roche**, présentée par M. A. Desgrez.

L'étude de la vitesse de sédimentation et de la répartition des micelles dans un champ centrifuge ont permis à Svedberg (1) et à ses collaborateurs de déterminer le poids moléculaire de diverses hémocyanines. Les valeurs ainsi obtenues sont respectivement : 5000000 pour celle de l'Escargot, 2000000 pour celle du Poulpe et 640000 pour celle du Crabe. Les mesures de pression osmotique dont l'exposé fait l'objet de cette Note apportent de nouvelles données sur l'ordre de grandeur très élevé de ces poids moléculaires.

Des hémocyanines cristallisées ont été préparées par la méthode de C. Dhéré (2) à partir du sang d'Escargot, de Poulpe, de Crabe. Nous avons

(1) *Journ. biol. Chem.*, **103**, 1933, p. 311.
(2) *Journ. Physiol.* et *Pathol. gén.*, **19**, 1919, p. 503.

mesuré, par la méthode d'Adair, la pression osmotique à 0° de leurs solutions dialysées contre des mélanges tampons de phosphates (Sörensen), de pH = 7,4 ou 6,8 (¹).

La taille des molécules d'hémocyanine est telle que celles-ci doivent, selon J. Perrin (²), subir l'action de la pesanteur. C'est bien là ce que l'expérience nous a montré. Aussi, lorsque la longueur des sacs à dialyse des osmomètres atteint 8 à 10^{cm}, il est nécessaire de déterminer la concentration en protéine à différents niveaux, et de calculer la pression osmotique (p) par intégration; mais lorsque les sacs sont de dimension moindre, on peut effectuer avec une précision suffisante le calcul de p au moyen de la formule suivante :

$$p = \frac{10}{13,6}\left[D'(h^1 - h^2 - x) + (D' - D'')y\right],$$

où p représente la pression osmotique à 0°, en millimètres Hg, h^1 le niveau de la solution dans le tube osmomètrique, h^2 celui du mélange tampon dans lequel plonge le dialyseur, x l'ascension capillaire, D' la densité de la solution protéique, D'' celle du dialysat et y le niveau de l'échantillon prélevé en fin d'expérience pour déterminer la concentration c (grammes pour 100^{cm^3}) de la solution en protéine.

Un certain nombre de données ainsi obtenues a été rassemblé dans le tableau ci-dessous :

Hémocyanine					
de Crabe.		de Poulpe.		d'Escargot.	
c.	*p.*	*c.*	*p.*	*c.*	*p.*
1,02	0,20	4,63	0,68	0,91	0,06
2,39	0,73	2,84	0,54	1,95	0,30
3,19	1,06	3,10	0,69	3,14	0,41
3,32	1,24	3,55	1,02	3,41	0,35
7,36	3,23	5,19	1,22	3,49	0,32
7,41	3,24	8,66	2,48	3,62	0,32
8,14	3,72	8,72	2,43	4,46	0,49
10,08	6,32	8,88	2,56	6,35	0,85
10,12	6,32	–	–	9,67	4,92

L'examen de ce tableau permet de constater que les pressions observées (p) sont, à concentration (c) égale, notablement inférieures à celles des solutions de toutes les autres protéines, les hémoglobines en particulier.

(¹) Nous avons en outre déterminé la pression osmotique du sang d'Escargot, dont l'hémocyanine est la seule protéine, afin de rechercher si cette dernière y présente le même degré de polymérisation qu'à l'état pur : l'expérience a montré qu'il en est bien ainsi.

(²) *Comptes rendus*, 146, 1908, p. 967.

Le poids moléculaire M est lié à la pression osmotique par la formule

$$\bar{p} = \Phi.10.RT.C/M = 170.330\Phi\, C/M,$$

où Φ est un facteur généralement supérieur à l'unité et dont la valeur résulte à la fois de l'excès de la pression des ions diffusibles dans l'osmomètre, du volume de la protéine et de son hydratation. On détermine habituellement sa valeur ([1]) par extrapolation à partir de la pression osmotique des solutions protéiques diluées. Dans le cas actuel, cette pression ne peut être mesurée exactement lorsque la concentration en protéine est inférieure à 3 pour 100; aussi cette méthode n'est-elle pas applicable.

C'est pourquoi nous avons dû nous contenter de calculer $M\Phi^{-1}$, poids moléculaire approché, pour des solutions contenant 3 pour 100 de protéine. Les valeurs de $M\Phi^{-1}$ sont respectivement de 500000 pour l'hémocyanine du Crabe, 700000 pour celle du Poulpe et de 1700000 pour celle de l'Escargot ([2]). Φ étant toujours supérieur à 1, vers lequel il tend dans les solutions très étendues, les valeurs de la fonction $M\Phi^{-1}$ sont nécessairement inférieures à celles de M, poids moléculaire réel. Néanmoins, les valeurs du poids moléculaire approché que nous avons pu calculer sont grossièrement du même ordre de grandeur que celles déterminées par Svedberg à l'aide d'une méthode entièrement différente.

SÉROLOGIE. — *De l'emploi de la mélanine choroïdienne, rendue soluble dans l'eau distillée, pour le sérodiagnostic du paludisme.* Note de M. F. **Trensz**, présentée par M. F. Mesnil.

Parmi les procédés qui ont été proposés pour le sérodiagnostic de l'infection paludéenne, la séro-floculation d'A.-F.-X. Henry (1927) est le seul qui ait donné des résultats intéressants. Le réactif de Henry, extrait de l'œil de bœuf (choroïde et corps vitré), contient essentiellement du pigment mélanique brut, mis en suspension dans l'eau distillée formolée. La réaction est recherchée d'une part dans l'eau distillée, d'autre part dans une solution de chlorure de sodium à 3 pour 1000.

([1]) G. S. Adair et M. Robinson, *Biochem. Journ.*, 24, 1930, p. 1864.

([2]) Contrairement à ce qui a lieu pour les hémocyanines du Crabe et du Poulpe, la pression osmotique de celle de l'Escargot semble présenter des variations saisonnières.

Le réactif de Henry présente plusieurs inconvénients. Du fait de sa teneur en substances putrescibles (pigment brut et corps vitré), il ne se conserve qu'en glacière et pendant un temps limité. Les grains de pigment se sédimentent et s'agglomèrent dans le liquide de suspension, dont le titre subit de ce fait de légères fluctuations. Pour maintenir la suspension homogène, on est obligé d'agiter souvent le flacon qui contient le réactif. Henry avait incorporé à son réactif du corps vitré et du formol, qui facilitent la lecture à l'œil nu, mais qui diminuent la densité optique mesurée par le photomètre.

Nous avons pu obtenir un pigment soluble dans l'eau et parfaitement stable qui est aussi actif que le pigment brut et n'a aucun de ses inconvénients. On sait que le pigment brut est insoluble dans l'eau distillée et dans les milieux acides. Il se dissout, au contraire, dans les bases fortes. En soumettant le pigment alternativement à des dissolutions en milieu alcalin, suivies de reprécipitations, nous avons constaté que, dès la troisième dissolution, le pigment est devenu entièrement soluble dans l'eau distillée. Le « pigment soluble » dans l'eau distillée peut avantageusement servir dans le sérodiagnostic du paludisme. Il est aussi actif que le pigment brut. La solution du pigment constitue un réactif stable qui peut être conservé à la température du laboratoire. Son titre reste constant et les résultats deviennent de ce fait plus précis qu'avec le réactif de Henry. L'emploi du pigment soluble facilite la lecture photométrique (méthode de choix) aussi bien que la lecture à l'œil nu. La solution de pigment est, à une dilution convenable, d'une couleur brun clair ; elle est parfaitement limpide. Pour apprécier la floculation à l'œil nu, il n'est donc pas nécessaire d'ajouter au réactif du corps vitré et du formol.

Une autre modification de la technique nous a donné de bons résultats : le remplacement de la solution de chlorure de sodium par une solution de chlorure d'ammonium à 3 pour 1000. La solution de chlorure de sodium à 3 pour 1000 a en effet l'inconvénient d'atténuer le phénomène de la floculation, et, par là, de rendre la réaction moins sensible. C'est pour cette raison que l'on recherche la réaction dans l'eau distillée en même temps que dans la solution de chlorure de sodium à 3 pour 1000. Le chlorure d'ammonium, employé à un taux convenable, a l'avantage de ne pas diminuer la floculation, et par suite rend inutile la recherche de la réaction en eau distillée. La manipulation en est simplifiée.

PATHOLOGIE. — *De la nature du principe pathogène contenu dans les tumeurs néoplasiques*. Note de MM. **A. Besredka** et **L. Gross**, présentée par M. A. Gosset.

Le sarcome de la souris, sur lequel ont porté nos expériences est celui qui avait servi autrefois à Ehrlich et qui présentait à son point de départ les caractères de carcinome. Après de nombreux passages, sa virulence s'est notablement exaltée, si bien qu'actuellement l'injection sous la peau de $0^g,025$ à $0^g,030$ de la tumeur, finement broyée, fait apparaître un sarcome dans les 8 à 14 jours; ce sarcome atteint les dimensions d'une noix au bout de 3 à 4 semaines et aboutit infailliblement à la mort de l'animal. Le même phénomène s'observe à la suite de l'inoculation dans les muscles, dans le péritoine, dans les veines (sarcome pulmonaire) ou dans la peau. Dans ce dernier cas, on observe des métastases multiples; celles-ci sont beaucoup plus fréquentes qu'après l'inoculation sous la peau. Les résultats des inoculations ($0^g,025$ à $0^g,030$) sont positifs dans 100 pour 100 des cas; dans certains cas, même l'injection de $0^g,0005$ de la tumeur suffit pour produire le sarcome. Signalons que, seules, font exception les souris qui sont déjà porteuses de tumeurs : chez celles-ci la réinoculation de la dose mortelle, sous la peau ou dans le péritoine, demeure parfois négative. Par contre, l'ablation, même radicale, d'une tumeur primaire facilite l'apparition rapide d'une récidive sur place et de métastases.

Il n'y a pas que la tumeur qui renferme le principe pathogène; les organes et le sang des souris inoculées se montrent parfois virulents : déjà 5 à 24 heures après l'inoculation, le foie (ou le sang) injecté sous la peau d'une souris neuve peut donner lieu (11 fois sur 39 souris) à une tumeur.

Le principe actif du sarcome est sensible à certains agents physiques, notamment à la chaleur. La tumeur isolée, broyée et finement émulsionée, perd son pouvoir pathogène lorsqu'elle est portée pendant une demi-heure à 42°-43°, pendant 2 heures à 41°, pendant 4 heures à 40°, ou bien lorsqu'on la soumet à la dessiccation. A la température du laboratoire, dans de l'eau physiologique, le pouvoir pathogène disparaît après 48 heures; dans du lait, la tumeur garde sa virulence pendant 3 jours. La souris vivante, à laquelle on vient d'inoculer la tumeur, voit celle-ci évoluer d'une façon normale, alors même qu'on laisse l'animal séjourner pendant des semaines à l'étuve à 38°; mais, à 43° la tumeur ne se développe plus : sur 6 souris

ainsi traitées, 3 sont mortes dans la nuit, les 3 autres demeurèrent indemnes.

Nous nous sommes demandé si l'on ne peut pas transmettre le sarcome avec de la nourriture. Sur 4 souris auxquelles nous administrâmes *per os* de la boullie sarcomateuse dans du lait mélangée à des débris de verre, une seule a présenté un sarcome de la mâchoire, après une période d'incubation de cinq semaines. Pour ce qui est de la voie rectale, nous avons constaté ceci : après lavage à l'eau physiologique, au moyen d'une sonde molle de Nélaton (n° 9) de la partie terminale de l'intestin, sur une étendue de 6^{cm}-8^{cm}, nous introduisions par la même sonde 2^{cm^3} à 3^{cm^3} de boullie sarcomateuse; dans 10 cas, l'anus a été obturé avec du collodion pendant 24 heures. Sur 30 souris ainsi inoculées, nous constatâmes, après 4 à 5 semaines d'incubation : chez 2, un sarcome typique du rectum; chez 2, dont l'orifice anal a été fermé, un sarcome du colon sigmoïde; chez 1, un carcinome au-dessous de l'oreille et dans l'aine.

La tumeur, fraîchement isolée, était agitée, en présence de billes de verre, pendant un temps variable, allant de 12 minutes à 5 heures. L'examen microscopique a montré qu'au bout d'une demi-heure, la majeure partie des cellules est déjà méconnaissable : au bout d'une heure, on est en présence d'une masse informe, ne renfermant plus de cellules intactes. Lorsqu'on inocule sous la peau d'une souris neuve des cellules soumises à l'agitation pendant 1 heure, on peut encore obtenir dans certains cas un résultat positif; après une agitation plus longue, le résultat de l'inoculation est toujours négatif, alors même que la dose est dix fois supérieure à la dose mortelle; dans un seul cas, après une agitation de 4 heures, le résultat fut positif.

Nous nous sommes demandé si le principe actif ne se trouverait pas dans la partie liquide de l'émulsion, séparée par centrifugation des débris cellulaires. Voici une de ces expériences : une tumeur de 2^g environ, broyée dans de l'eau physiologique (7^{cm^3}), est laissée dans l'agitateur pendant 23 minutes, puis soumise à la centrifugation (3600 tours par minute) pendant 10 minutes; le liquide surnageant est décanté et centrifugé à nouveau pendant 10 minutes; après une nouvelle décantation, le liquide est soumis à une troisième centrifugation pendant 15 minutes, puis inoculé ($1^{cm^3},5$) à 3 souris : chez toutes les trois, il a été constaté des sarcomes au bout de 3 à 4 semaines. Notons toutefois que dans d'autres expériences similaires, le pourcentage des résultats positifs a été notablement plus faible (20 à 25 pour 100). Dans un cas, il y eut un carcinome dans le creux inguinal; dans tous les autres cas, il s'agissait de sarcome au niveau de l'inoculation.

Dans une seule expérience, sur 5 souris inoculées sous la peau avec de l'émulsion sarcomateuse, filtrée d'abord sur du papier buvard, puis sur bougie LI, 2 ont présenté, après une période d'incubation de 79 et 113 jours, un carcinome : dans un cas, dans le creux axillaire et dans l'autre, dans le dos; les autres essais de filtration ont été négatifs. Dans plusieurs expériences portant sur 19 souris, auxquelles il a été introduit, dans le péritoine ou sous la peau, des sacs en collodion renfermant une bouillie sarcomateuse, nous vîmes se développer un sarcome chez 3 souris.

L'idée de la greffe nous semble de plus en plus difficile à soutenir; si l'on écarte cette idée, on est amené à une hypothèse de travail que voici :

La tumeur, de nature plus ou moins maligne, est une réaction de défense de l'organisme vis-à-vis d'un virus qui serait répandu dans la nature, comme l'est le staphylocoque, par exemple, mais beaucoup plus fragile que ce dernier; il se laisserait détruire aisément par des agents physiques [1] et mécaniques et ne saurait se développer spontanément, comme c'est le cas pour la plupart des agents infectieux, qu'au niveau des tissus dont l'immunité naturelle est amoindrie.

La séance est levée à 16h 10m.

A. Lx.

---

[1] Ne saurait-on rapprocher cette fragilité du principe pathogène vis-à-vis de la chaleur et de la dessiccation de la rareté du cancer chez l'homme dans les régions tropicales ?

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de février 1934.

Du Moyen-Ogooué à l'Océan. Carte dressée par A. Meunier, d'après les travaux de MM. Le Testu, Mizon, Godel, Demars, Jobit, Oswald, Collignon, Charlemagne, Savin, Marc, Fichepain, Charbonnier, Parisel, Berlan, de Pompignan, H. Salin, Eymard, J. Eckendorff. Paris, Les procédés Dorel, s. d.; 1 planche $109^{cm},5 \times 89^{cm},5$. (Présentée par M. le Général Perrier.)

Determinação exacta da data Morte de Cristo, par António Cabreira. Lisboa, 1933; 1 fasc. $26^{cm},5$.

Ve Congrès international d'Entomologie. Paris, 18-24 juillet 1932, publié par L. Berland et R. Jeannel. Tome I : *Compte rendu.* Tome II : *Travaux.* Paris, Secrétariat du Congrès, 1933; 1 fasc. et 1 vol. 27^{cm}.

Croissance des végétaux, par Albert Demolon. Paris, Dunod, 1934; 1 vol. $25^{cm},5$.

Le botaniste. Directeur : P.-A. Dangeard. Série XXV, fascicules I-VI. Paris, à la Direction, 1933; 1 vol. $25^{cm},5$.

Les principes de la photométrie en astronomie et en physique, par Ch. Fabry. In *Mémorial des Sciences physiques*, fascicule, XXIV. Paris, Gauthier-Villars, 1934; 1 fasc. $25^{cm},5$.

Œuvres médicales d'Alexandre de Tralles, le dernier auteur classique des grands médecins grecs de l'Antiquité. Tome Ier : *Alexandre de Tralles et la médecine byzantine*, par F. Brunet. Paris, Librairie orientaliste Paul Geuthner, 1933; 1 vol. 25^{cm}.

Projet d'un intégrateur mécanique des équations différentielles ordinaires inéaires du second ordre, par A. Zavrotsky. Changhaï, Édition « Tchourayevka », 1934; 1 fasc. 19^{cm}.

ERRATA.

(Séance du 3 janvier 1934.)

Note de M. *Pierre Vernotte*, Mesure de la conductibilité thermique et de la chaleur spécifique des isolants :

Page 57, ligne 8 du texte, *au lieu de* doit se calculer, en première approximation, comme si la capacité calorifique de l'isolant se retranchait de celle du calorimètre, *lire* doit se calculer en attribuant à l'ensemble isolant-calorimètre une capacité calorifique plus grande.

(Séance du 26 mars 1934.)

Note de M. *King-Lai Hiong*, Sur la croissance des fonctions entières d'ordre infini définies par un développement de Taylor :

Page 1208, ligne 23, *au lieu de* $\rho(1/1-n)$, *lire* $\rho(1/1-r)$; lignes 25, 29 et 30, *au lieu de* $U(u)$, *lire* $U(r)$.

Note de M. *Julius Wolff*, L'intégrale d'une fonction holomorphe et à partie réelle positive dans un demi-plan est univalente :

Page 1209, ligne 9 en remontant, *au lieu de* dx/dy, *lire* dy/dx; ligne 7 en remontant, *au lieu de* $-v'u$, *lire* $-v/u$.

Page 1210, ligne 14, *au lieu de* $\mathfrak{V}(z)$, *lire* $V(z)$; ligne 8 en remontant, *au lieu de* Γ_c chose, *lire* Γ_e, chose.